

UNIWERSYTET
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE
Wydział Chemii

Dawid Karol Myśliwiec

Badania adsorpcji związków organicznych w polu magnetycznym w układach koloidalnych. Zastosowanie statystycznej analizy danych

Rozprawa doktorska
napisana pod kierunkiem
prof. dra hab. Stanisława Chibowskiego

Lublin, 2018

Spis treści

Lista stosowanych symboli i oznaczeń

W przypadku wielu prac dotyczących wpływu pola magnetycznego na układy chemiczne pomija się wprowadzenie fizyczne do omawianego zagadnienia, tj. do pola magnetycznego. W związku z tym pierwszy rozdział niniejszej pracy stanowi szerokie omówienie tej kwestii. Najprawdopodobniej wiele z poruszonych zagadnień wykracza poza ramy dyskusji większości współczesnych publikacji z tej dziedziny[1]. Nie ulega jednak wątpliwości, iż bardziej dogłębne zrozumienie zjawisk zachodzących w układach chemicznych pod wpływem pól magnetycznych magnesów stałych z czasem wymagać będzie coraz silniejszego odwoływania się do fizyki pól magnetycznych. Stąd decyzja o takim kształcie rozdziału 1. Ponieważ znajduje się w nim wiele symboli, których znaczenie jest stałe poniżej znajduje się ich lista. O ile w tekście nie zaznaczono inaczej oznaczenia te są spójne również z treściami prezentowanymi w dalszej części niniejszej pracy.

(r, θ, φ)	współrzędne biegunowe
$\bar{X}$	wektor $\bar{X}$
$\langle \bar{X} \vert \bar{Y} \rangle$	iloczyn skalarny wektorów $\bar{X}$ i $\bar{Y}$
$\bar{\bar{X}} \times \bar{Y}$	iloczyn wektorowy wektorów $\bar{X}$ i $\bar{Y}$
$div\ \bar{X}$	dywergencja wektora $\bar{X}$
$rot\ \bar{X}$	rotacja wektora $\bar{X}$
$\hat{x}$	jednostkowy wersor $\hat{x}$
$\bar{\bar{X}}$	tensor $\bar{\bar{X}}$
A	potencjał wektorowy
B	indukcja pola magnetycznego
C	stała Curie
E	natężenie pola elektrycznego
F	siła
H	natężenie pola magnetycznego
M	magnetyzacja
T	temperatura
W	gęstość energii pola magnetycznego
j	gęstość prądu elektrycznego
m	moment magnetyczny
$\bar{n}$	wektor normalny powierzchni
q	ładunek

[1] Pola magnetyczne w chemii

r	odległość od początku układu współrzędnych, czyli długość wektora wodzącego
χ	podatność magnetyczna
ε_0	przenikalność elektryczna próżni
Φ	strumień wektora indukcji magnetycznej
μ	przenikalność magnetyczna ośrodka
μ_0	przenikalność magnetyczna próżni
ρ_{el}	gęstość ładunku elektrycznego
$\bar{\tau}$	moment siły

Wstęp i cel pracy

Eksperymentalne badania nad wpływem pola magnetycznego na zachowanie układów, będących obiektem zainteresowania chemików, trwają już od kilku dekad. W 1973 roku ukazała się praca, z której wynikało, że pole magnetyczne generowane przez magnesy, czyli silniejsze niż pole magnetyczne Ziemi, wpływa w sposób znaczący na kinetykę reakcji chemicznych z udziałem wolnych rodników [1]. Pomijając badania dotyczące wytrącania soli [2] pozostaje to wciąż temat kontrowersyjny, a sam wpływ pola magnetycznego na proces pozostaje, zdaniem wielu badaczy, wątpliwy [3]. Wynikać to może z wielu powodów, o których szerzej będzie mowa między innymi w rozdziale 3. niniejszej pracy – jak choćby tego, że pojęcie „w polu magnetycznym" bardzo często oznacza zupełnie różne warunki eksperymentu [4].

Rosnące zainteresowanie rolą pól magnetycznych w chemii sprawiło, że wiele zagadnień jest badanych przez rozmaite grupy badawcze – dzieje się tak choćby w przypadku zachowania wody [5] czy roztworów elektrolitów [6]. Jeżeli zaś chodzi o adsorpcję, to mamy do czynienia z pojedynczymi pracami, które bardzo często dotyczą układów, w których przynajmniej jeden ze składników jest paramagnetykiem/ferromagnetykiem. To dodatkowo komplikuje budowę podstawowego modelu oddziaływania pola magnetycznego na adsorpcję [7]. Wszystko dlatego, że silne pole magnetyczne magnesu stałego/elektromagnesu wpływa nie tylko na sam proces wiązania się adsorbatu z powierzchnią, ale drastycznie zmienia warunki prowadzenia tego procesu – jak choćby lokalny udział frakcji ciała stałego[2].

Przez wzgląd na wspomniane fakty celem niniejszej pracy było zbadanie czy pole magnetyczne wpływa w sposób zauważalny na adsorpcję żółcieni metanilowej na powierzchniach węglowych. W tym wypadku do eksperymentu wybrano grafit i węgiel aktywny – ze względu na łatwą dostępność, liczne prace dotyczące adsorpcji na tych

[2] W przypadku zastosowania ferromagnetyku lub cząstek typu core-shell będą one przyciągane w kierunku najsilniejszego pola magnetycznego, co może sprawić, iż w pobliżu magnesu udział frakcji ciała stałego będzie większy niż w innych częściach roztworu (nawet pomimo intensywnego mieszania). W efekcie w badanym układzie adsorpcja zachodzi w rzeczywistości przy innej proporcji ciała stałego względem objętości roztworu (lokalnie). W takim wypadku nie można jednoznacznie stwierdzić z czego wynika ewentualna różnica adsorpcji w polu magnesu stałego/elektromagnesu.

powierzchniach, oraz fakt, iż w takim wypadku można porównać wpływ pola na adsorpcję na powierzchni o niewielkim ładunku powierzchniowym oraz na przewodniku o dużej powierzchni właściwej, na której znajdują się liczniejsze grupy zdolne do dysocjacji.

W wielu przypadkach efekty działania pola magnetycznego są niewielkie i o ich istnieniu wnioskuje się bez odpowiedniej analizy statystycznej uzyskanych danych eksperymentalnych [8] zaplanowano szereg wstępnych badań tak, aby wyniki adsorpcyjne nie były „zawieszone w próżni". Punktem wyjścia było zbadanie wytrącania węglanu wapnia w polu magnetycznym pod kątem namierzania zmian w mechanizmie procesu przy zastosowaniu magnesów stałych[3] (rozdział 6.). Następnie zaproponowana i zwalidowana została procedura statystycznej analizy danych obejmująca wybór optymalnego modelu teoretycznego opisującego dane eksperymentalne oraz wyznaczenie obszarów ufności parametrów tego modelu w celu stwierdzenia, czy różnica pomiędzy układami jest statystycznie istotna. Zagadnienie to rozwinięte jest w rozdziale 7. na przykładzie danych „wysymulowanych" z modeli o znanych parametrach oraz, z większymi szczegółami, w dodatku A i dodatku B. Przed zastosowaniem tej procedury do rzeczywistych danych eksperymentalnych[4] została ona sprawdzona na przykładzie adsorpcji enancjomerów fenyloalaniny na graficie (rozdział 8.). Adsorpcja enancjomerów na niechiralnej powierzchni powinna bowiem być identyczna – w związku z tym był to dobry układ, na którym można tę metodę zwalidować. W przypadku, gdyby w toku analizy wyniknęły statystycznie istotne różnice należałoby bowiem założyć, iż algorytm analizy danych ma tendencje do dawania wyników „fałszywie pozytywnych".

Zasadnicze pomiary adsorpcyjne prowadzono w polach: geomagnetycznym (czyli w polu magnetycznym Ziemi – bez dodatkowych magnesów stałych) oraz w polach czterech magnesów stałych, których parametry opisano w rozdziale 5. Aby uzyskać jak najbardziej wiarygodne wyniki dopracowana została powtarzalna metoda pomiarowa – przeprowadzono badania kinetyki oraz równowagi procesu. Dodatkowo, w przypadku węgla aktywnego, gdzie ilość zaadsorbowanego barwnika była odpowiednio duża, zastosowano spektroskopowe metody badania warstwy zaadsorbowanej (FT-IR). Do ich analizy

---

[3] Konkretnie rozważana była kinetyka wytrącania węglanu wapnia z roztworu węglanu sodu i chlorku wapnia.
[4] Czyli badanie wpływu pola magnetycznego na adsorpcję żółcieni metanilowej na graficie oraz węglu aktywnym.

zastosowano metodę PCA (analizę głównych składowych), dzięki czemu uzyskano wartościowe wnioski dotyczące działania pola magnetycznego na badany układ – zarówno w kontekście obecnego stanu wiedzy jak i wyników uzyskanych z badań kinetyki wytrącania węglanu wapnia w ramach niniejszej pracy. Ze względu na czasochłonność metody nie przebadano innych układów, jednak głównym celem niniejszej pracy było przygotowanie dobrego punktu wyjścia do dalszych, szerzej zakrojonych badań. Zarówno jeżeli chodzi o projektowanie eksperymentu jak i wiarygodną oraz kompleksową analizę uzyskanych przy jego pomocy danych

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Rozdział 1.

Fizyczny opis pola magnetycznego

Jedną z najpełniejszych i jednocześnie najprostszych definicji pola magnetycznego podaje w swoim podręczniku Borowski, stwierdzając, iż: „*pole magnetyczne można zdefiniować, jako właściwość przestrzeni polegającą na tym, że na ładunki elektryczne poruszające się w tym polu działa siła zwana siłą elektrodynamiczną*” [9]. Siła, o której mowa nazywana jest siłą Lorentza i można ją obliczyć z następującego wzoru, który jest czysto empiryczny:

$$\bar{F} = q(\bar{E} + \bar{v} \times \bar{B}) \quad (1.1)$$

gdzie $\bar{v}$ to prędkość poruszającego się ładunku q.

Analiza przytoczonej definicji oraz wzoru (1.1) pozwala na wyciągnięcie wielu ważnych z punktu widzenia fizycznego wniosków. Po pierwsze, pole magnetyczne jest polem wektorowym. To znaczy, że do jego pełnego zdefiniowania w przestrzeni nie wystarczy sama wielkość indukcji magnetycznej w każdym punkcie, ale także należy podać kierunek i zwrot tejże wielkości fizycznej [10]. W związku z tym w przypadku pól magnetycznych obowiązuje zasada superpozycji – w przestrzeni, w której przenika się kilka pól magnetycznych pole wypadkowe uzyskuje się dodając, w każdym punkcie przestrzeni, wektory indukcji magnetycznej pól składowych. Po drugie siła Lorentza jako produkt iloczynu wektorowego wektora prędkości i wektora indukcji magnetycznej jest do nich prostopadła. To zaś sprawia, że pole magnetyczne nie wykonuje pracy na poruszającym się w nim ładunku. W efekcie zachowana zostaje prędkość, a jedyne, co w rzeczywistości jest konsekwencją oddziaływania pola magnetycznego to zmiana trajektorii po jakiej porusza się naładowana cząstka [11]. Wreszcie po trzecie pole magnetyczne jest ściśle związane z polem elektrycznym – źródłem pola są poruszające się ładunki. Można nawet szerzej stwierdzić, iż magnetyzm tylko w specyficznych sytuacjach może być opisywany i analizowany w oderwaniu od elektryczności. Sytuacja taka, to jest rozdzielenie obu zjawisk, jest możliwa tylko w wypadku, gdy ładunki się nie poruszają – wówczas możemy mówić o magnetostatyce i elektrostatyce. Jednak z takim scenariuszem można spotkać się sporadycznie i wysiłki naukowców zostały skoncentrowane na kompleksowym opisie zjawisk elektromagnetycznych. Swoistym ukoronowaniem powyższych rozważań jest zestaw równań opisujących pola elektromagnetyczne – tak zwanych równań Maxwella [12]:

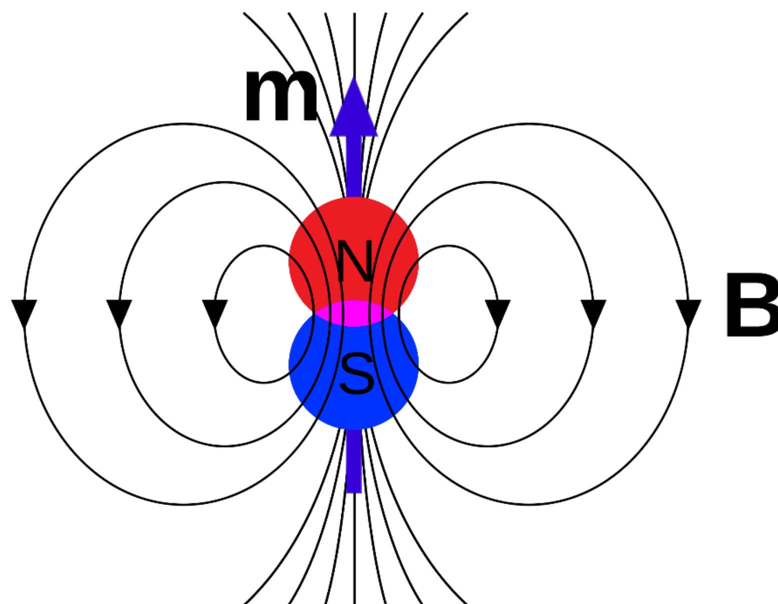
$$rot\bar{E} = \frac{\partial \bar{B}}{\partial t} \tag{1.2}$$

$$div\bar{E} = \frac{\rho_{el}}{\varepsilon_0} \tag{1.3}$$

$$(c^*)^2(rot\bar{B}) = \frac{\partial \bar{E}}{\partial t} + \frac{\bar{J}}{\varepsilon_0} \tag{1.4}$$

$$div\bar{B} = 0 \tag{1.5}$$

Równania te stanowią matematyczny zapis prawa indukcji Faradaya (1.2), prawa Gaussa (1.3) oraz uogólnienie prawa Ampera (1.4). Wynika z nich kolejno, iż zmienne pole magnetyczne wytwarza pole elektryczne, źródłem pola elektrycznego są ładunki a przepływ prądu (czyli zmienne pole elektryczne) prowadzi do wytworzenia pola magnetycznego. Szczególną uwagę warto jednak zwrócić na równanie (1.5), na podstawie którego można stwierdzić, że pole magnetyczne jest polem bezźródłowym [13] – to znaczy linie sił pola magnetycznego są krzywymi zamkniętymi (rysunek 1.1). Z tego zaś wynika fakt nieistnienia monopoli magnetycznych, czyli hipotetycznych cząstek, których występowanie zapostulował w 1931 roku Paul Dirac, a które to mają tylko jeden biegun magnetyczny [11].



Rysunek 1.1. Linie sił pola magnetycznego wokół dipola o momencie magnetycznym $\bar{m}$.
Źródło: By Maschen, Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16179829

Warto jednak zaznaczyć, że to wykluczające stwierdzenie dotyczące nieistnienia monopoli magnetycznych może nie być prawdziwe, jeśli wprowadzone zostaną „drobne poprawki” do

równań Maxwella. Dokładnie chodzi o to, że w kontekście równań (1.2)-(1.5) pole magnetyczne jest symetryczne do elektrycznego poza wyjątkiem nieistnienia indywiduów pełniących rolę „ładunków pola magnetycznego". Matematyczne poprawki mogą jednak, nie zaburzając wniosków wynikających z równań (1.2)-(1.4), dopuścić istnienie wspomnianych magnetycznych monopoli – struktur, które w pewnym sensie byłyby magnesami o jednym biegunie (tylko S lub tylko N) [14-15]. W związku z tym w wielu laboratoriach na całym świecie trwają poszukiwania tej hipotetycznej cząstki, która może stanowić potwierdzenie wielu ciekawych hipotez naukowych, takich jak choćby teoria superstrun [16].

W dalszej części tego rozdziału zostaną przedstawione podstawowe informacje dotyczące fundamentalnego opisu i pomiaru pola magnetycznego w kontekście określenia parametrów, w jakich przeprowadzone zostały omówione w niniejszej pracy badania fizykochemiczne.

1.1. Podstawowe wielkości fizyczne opisujące pole magnetyczne

W tym podrozdziale zostaną omówione podstawowe wielkości fizyczne, które są rutynowo wykorzystywane do opisu pola magnetycznego. Trzeba jednak na wstępie zaznaczyć, iż są to w ogromnej większości wielkości wektorowe i tensorowe – w związku z tym kompletny opis pola magnetycznego wymagałby zaawansowanego rachunku matematycznego oraz ciągłego odwoływania się do niełatwych do zrozumienia i wyjaśnienia praw fizyki, co nie jest celem tej pracy. W związku z tym własności omówione w tej części będą najczęściej przedstawiane z pewnymi uproszczeniami.

Większość kluczowych dla opisu pola magnetycznego wielkości fizycznych można ze sobą powiązać prostą zależnością matematyczną:

$$\bar{B} = \mu(\bar{M} + \bar{H}) \tag{1.6}$$

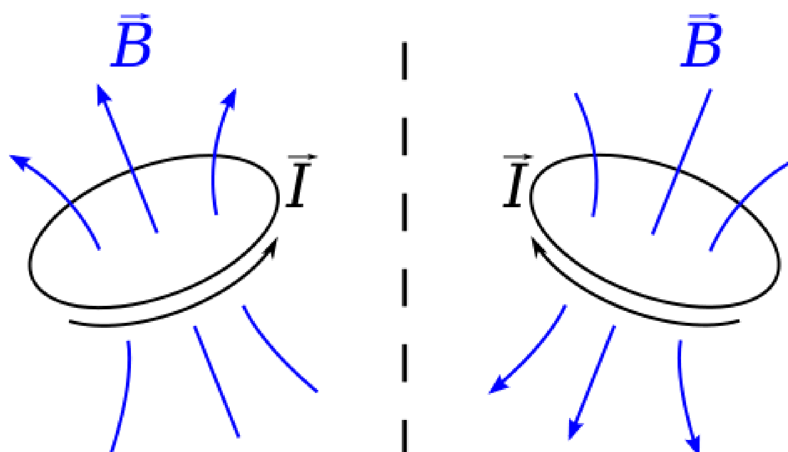
Gdzie μ to przenikalność magnetyczna opisywanego ośrodka.

Indukcja magnetyczna (wektor indukcji magnetycznej), $\boldsymbol{\bar{B}}$, jest najczęściej wykorzystywana do opisu pola magnetycznego generowanego przez różne obiekty. Przykładowe wartości indukcji wybranych pól zostały zebrane i przedstawione w tabeli 1.1 [17]. Jednostką SI tej wielkości fizycznej jest Tesla [T], nazwana od nazwiska genialnego

wynalazcy o bałkańskich korzeniach – Nikoli Tesli. Sens fizyczny jednostki wektora indukcji można spróbować opisać następująco [13]: wektor indukcji pola magnetycznego ma wartość 1T, gdy na niewielki fragment ładunku 1A działa siła równa 1N lub w nieco bardziej złożony sposób, gdy ładunek elektryczny 1C pod działaniem siły Lorentza 1N prostopadłej do kierunku jego ruchu porusza się w polu magnetycznym z prędkością 1m/s. Na podstawie danych zawartych w tabeli 1.1. można stwierdzić, iż pola magnetyczne, których wektory indukcji wynoszą kilka tesli są polami stosunkowo silnymi – dość powiedzieć, że najsilniejsze pola magnetyczne jakie udaje się na Ziemi powtarzalnie uzyskiwać z wykorzystaniem magnesów nadprzewodzących to pola o wektorze indukcji 20-21 T. Zaś najsilniejsze pole uzyskane w sposób niedestrukcyjny (czyli na przykład bez wykorzystania wybuchającego solenoidu) to 100,75 T. Wydarzenie to miało miejsce w 2012 roku [18]. W związku z tym często poręczniejszą (i przez to częściej stosowaną jednostką) jest gauss – oznaczany skrótem [Gs], który jest równy jednej dziesięciotysięcznej tesli:

$$1[Gs] = 10^{-4}[T] \tag{1.7}$$

Warto w tym miejscu wspomnieć o pewnej ciekawej właściwości indukcji magnetycznej – mianowicie z matematycznego punktu widzenia jest ona pseudowektorem. To znaczy przy ciągłych przekształceniach układu odniesienia (translacji, rotacji) zachowuje się jak zwykłe wektory, natomiast w przypadku odbicia lustrzanego ulega transformacji innej niż „klasyczny wektor” [19]. Przykładem może być zmiana zwrotu wektora indukcji magnetycznej pola magnetycznego generowanego przez pętlę z prądem w momencie, gdy w owej pętli zmieni się kierunek przepływu prądu (co jest równoważne właśnie symetrii lustrzanej układu odniesienia) – patrz rysunek 1.2. Pseudowektory są spotykane najczęściej w momencie, gdy pewna wielkość fizyczna jest produktem iloczynu wektorowego dwóch innych wielkości wektorowych. Ta właściwość jest niezwykle przydatna w przypadku pola magnetycznego, gdyż umożliwia wprowadzenie potencjału wektorowego, o którym będzie mowa w dalszej części tego rozdziału.



Rysunek 1.2. Indukcja magnetyczna jako pseudowektor.
Źródło: By Sbyrnes321, Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8935447

W tym miejscu warto także zwrócić uwagę na fakt, iż w warunkach ziemskich wszelkie układy są zawsze poddane działaniu pól magnetycznych (nazywanych dalej polami geomagnetycznymi) będących konsekwencją ruchów stopionego żelaza w zewnętrznym jądrze naszej planety [20]. W związku z tym, punktem odniesienia do wszystkich opisanych w tej pracy eksperymentów w obecności magnesów stałych nie są układy w zerowym polu magnetycznym (bez pola magnetycznego), a raczej procesy zachodzące w polu geomagnetycznym – co często oznacza się przez GMF, od angielskiego *geomagnetic field*.

Tabela 1.1. Przykładowe wartości indukcji magnetycznej wybranych pól magnetycznych; na podstawie [17]

Przykład	B(T)	Przykład	B(T)
Pracujący ludzki mózg	$5\cdot10^{-14}$	Plamy na Słońcu	0,01-3
Bijące serce	$5\cdot10^{-11}$	Generator elektryczny	~1
Przestrzeń międzygwiezdna	$2\cdot10^{-10}$	Pewne gwiazdy typu Słońca	3-4
Tło dużego miasta	10^{-7}	Najsilniejsze magnesy stałe	~5
Pole geomagnetyczne (Polska)	$4{,}7\cdot10^{-5}$	Magnesy nadprzewodzące	do 21
Pole geomagnetyczne (świat)	$6{,}5\cdot10^{-5}$	W pobliżu jądra atomowego	do 10^{3}
Magnes szkolny	10^{-3}	Najsilniejsze magnetary	$\sim7\cdot10^{10}$

Kolejna wielkość występująca we wzorze (1.6) to **przenikalność magnetyczna, μ**. Jest to wielkość fizyczna, która określa zdolność danego materiału do zmiany indukcji magnetycznej przy zmianie natężenia pola magnetycznego. Oznacza to, że materiały o różnych właściwościach magnetycznych (diamagnetyki, paramagnetyki, ferromagnetyki) będą charakteryzowały się nieco innymi cechami przenikalności magnetycznej. I tak zapis przedstawiony w tym równaniu sugeruje, iż jest to wielkość skalarna, jednak jest to, z dobrym przybliżeniem, prawda tylko w przypadku diamagnetyków i paramagnetyków. W przypadku ferromagnetyków winna być przedstawiona jako tensor drugiego rzędu, czyli macierz 3x3, która uwzględnia anizotropowość ośrodka materialnego. W takim wypadku należałoby zastąpić występujący we wzorze iloczyn skalarny iloczynem wektorowym [10] [13]. Przenikalność magnetyczna nie jest też wielkością stałą – zmienia się wraz ze zmianą natężenia pola magnetycznego w ośrodkach nieliniowych, to znaczy takich, dla których polaryzacja dielektryczna nie zależy w sposób liniowy od pola elektrycznego. W przypadku diamagnetyków i paramagnetyków zależność podatności magnetycznej od natężenia pola elektrycznego jest liniowa, co nie jest już prawdą w odniesieniu do materiałów ferromagnetycznych. Warto w tym miejscu również wspomnieć, że dla ferromagnetyków przenikalność magnetyczna będzie zależała nie tylko od rodzaju materiału (ośrodka) oraz natężenia zewnętrznego pola magnetycznego, ale także od tego jak ferromagnetyk był obrabiany, oraz od występowania w jego strukturze różnego rodzaju naprężeń [13]. Jednostką przenikalności magnetycznej jest newton na amper kwadratowy [$N \cdot A^{-2}$].

Ważną stałą fizyczną jest przenikalność magnetyczna próżni, oznaczana przez μ_0, która jest miarą tego jak duże opory towarzyszą powstawaniu pola magnetycznego w próżni. Wartość liczbowa tej stałej to:

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}\ [N \cdot A^{-2}] \tag{1.8}$$

z jej pomocą można wyznaczyć prędkość światła w próżni lub dowolnym ośrodku materialnym. Może być też ona wykorzystana do obliczania tak zwanej względnej przenikalności magnetycznej, μ_R, która jest wielkością bezwymiarową daną wzorem:

$$\mu_R = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \tag{1.9}$$

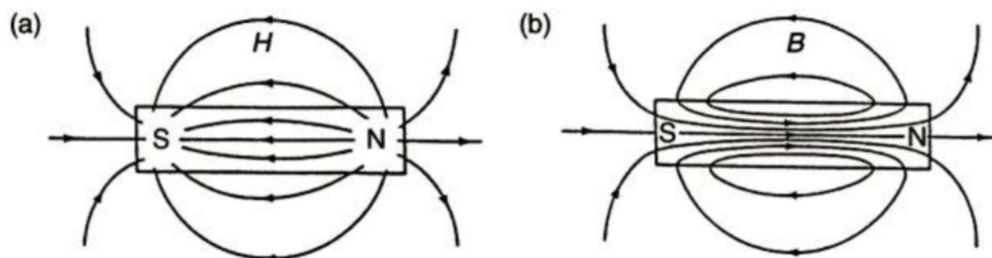
Gdzie χ oznacza **objętościową podatność magnetyczną**. Pozostając jeszcze przez chwilę przy względnej przenikalności magnetycznej ośrodka – jej wartość pozwala dosyć łatwo klasyfikować materiały magnetyczne. Dla diamagnetyków jest to wartość mniejsza niż zero,

dla paramagnetyków nieznacznie większa od zera a dla ferromagnetyków zdecydowanie większa niż zero. Więcej miejsca magnetycznym właściwościom materiałów zostanie poświęcone w rozdziale 1.3. Jak łatwo wydedukować również podatność magnetyczna może pełnić przydatną funkcję przy klasyfikowaniu materiałów ze względu na ich właściwości magnetyczne. Dla diamagnetyków podatność magnetyczna będzie ujemna, dla paramagnetyków nieznacznie większa od zera a dla ferromagnetyków zdecydowanie większa od zera. Objętościowa podatność magnetyczna jest wielkością bezwymiarową, jednak istnieją inne rodzaje podatności magnetycznej, takie jak na przykład podatność masowa czy molowa (wzory umożliwiające ich obliczanie nie są w tej chwili istotne, ale mogą zostać odnalezione w literaturze: [10-11, 13, 21]).

Wektor magnetyzacji (magnetyzacja), $\bar{\boldsymbol{M}}$, określa objętościową gęstość momentu magnetycznego, czyli informuje o 'ilości' mikroskopowych momentów magnetycznych związanych z ruchem elektronów w jednostkowej objętości [22]. Podkreślenie związku mikroskopowego momentu magnetycznego z ruchem elektronów jest istotne. Głównie dlatego, że (pomimo istnienia momentów magnetycznych jąder) makroskopowo obserwowany przez nas magnetyzm w około 95% wynika z ruchu elektronów [13].

Natężenie pola magnetycznego, $\bar{\boldsymbol{H}}$, to kolejna wielkość wektorowa, która pozwala opisywać pole magnetyczne. Inne określenia tej wielkości to na przykład: siła pola magnetycznego lub pole magnetyzujące. W próżni jest to wielkość ściśle proporcjonalna do wektora indukcji magnetycznej, jednak w ośrodkach materialnych ta ścisła zależność zanika między innymi dlatego, że natężenie pola magnetycznego, w przeciwieństwie do indukcji tego pola, nie zależy od właściwości magnetycznych ośrodka. W układzie SI ta wielkość fizyczna jest mierzona w amperach na metr [A/m], czasem do oznaczenia wykorzystuje się symbol [Oe] oznaczający oersteda.

W przeciwieństwie do linii sił indukcji magnetycznej, które muszą być krzywymi zamkniętymi na mocy klasycznej postaci równania Maxwella (1.5), graficzne przedstawienie natężenia pola magnetycznego nie wymaga stosowania 'pętli', co widać na rysunku 1.3.



Rysunek 1.3. Linie sił reprezentujące natężenie pola magnetycznego i indukcję pola magnetycznego [13].

Kolejną omówioną w tym podrozdziale wielkością będzie **objętościowa gęstość energii pola magnetycznego, W**, nazywana także po prostu gęstością pola magnetycznego. Należy tu jednak wyraźnie zaznaczyć jaka jest natura owej energii. Jest ona potrzebna do wytworzenia i 'podtrzymania' pola magnetycznego. Można ją na przykład utożsamiać z przeciwdziałaniem polu elektrycznemu wygenerowanemu przez zmienne pole magnetyczne. Inna ścieżka rozumowania pozwala wiązać tę energię ze zmianą magnetyzacji ciał, jakie znajdują się w polu magnetycznym. Niezależnie, które wyjaśnienie przyjmiemy - w momencie, gdy pole magnetyczne zanika ta energia może zostać wyzwolona, przez co można przyjąć, że przez czas istnienia pola była w tym polu zmagazynowana [11]. Gęstość energii można obliczyć na podstawie wzoru:

$$W = \frac{1}{2}\langle \bar{B} | \bar{H} \rangle \tag{1.10}$$

Powołując się w tym miejscu równanie (1.6) można przekształcić powyższy wzór do postaci, która okazuje się bardziej użyteczna w rzeczywistych pomiarach:

$$W = \frac{1}{2\mu}\langle \bar{B} | \bar{B} \rangle \tag{1.11}$$

Jednostką objętościowej energii pola magnetycznego jest joul na metr sześcienny [J/m^3].

Ostatnią wielkością, która zostanie w tej części przedstawiona jest **strumień pola magnetycznego,** Φ (strumień przez określoną powierzchnię). Jest on definiowany jako iloczyn skalarny wektora indukcji magnetycznej oraz wektora normalnego powierzchni, $\bar{n}$:

$$\Phi = \langle \bar{B} | \bar{n} \rangle \tag{1.12}$$

Z właściwości matematycznych iloczynu skalarnego wynika, że strumień wektora jest maksymalny, to znaczy liczbowo przyjmuje największą wartość, gdy kierunek wektora

indukcji magnetycznej jest prostopadły do rozważanej powierzchni. Zaś w przypadku, gdy linie pola magnetycznego układają się równolegle do powierzchni (czyli w rzeczywistości biegną po powierzchni) strumień jest zerowy. Jednostką strumienia pola jest weber [Wb]=[T·m^2]. W momencie, kiedy dla rozpatrywanej powierzchni w różnych jej miejscach wzajemna orientacja linii sił pola i wektorów normalnych się zmienia strumień można obliczyć przy pomocy poniższej całki:

$$\phi = \iint_{powierzchnia} \langle \bar{B} | d\bar{n} \rangle \tag{1.13}$$

Tak jak wspomniano we wstępie do tego podrozdziału – przedstawione i omówione zostały w nim pokrótce wyłącznie najbardziej podstawowe wielkości fizyczne wykorzystywane do opisu pola magnetycznego. W rozdziale 1.2. zostanie jeszcze dodatkowo przedstawiona koncepcja opisu dipoli magnetycznych, co wymaga także wprowadzenia potencjału wektorowego. Zupełnie jednak pominięte zostaną zagadnienia związane z termodynamicznym opisem pola magnetycznego, opisem pola magnetycznego z wykorzystaniem termodynamiki statystycznej oraz prostymi modelami magnetyzmu. Wszystkie te zagadnienia przedstawiono ze szczegółami w licznych wcześniejszych pracach oraz podręcznikach akademickich [23-26].

1.2. Dipol magnetyczny

W tym rozdziale omówione zostaną podstawowe koncepcje dotyczące dipola magnetycznego i momentu dipolowego. Pierwszym krokiem ułatwiającym opis dipola magnetycznego będzie wprowadzenie potencjału wektorowego pola magnetycznego, inaczej **magnetycznego potencjału wektorowego, $\bar{A}$** [27]. Jest to podyktowane faktem, iż dla wielu złożonych problemów znalezienie rozwiązania dla wektorowego pola magnetycznego jest łatwiejsze, gdy najpierw rozwiąże się dany problem dla potencjału wektorowego, a następnie uzyska się z niego pole magnetyczne. Potencjał wektorowy jest bowiem połączony z wektorowym polem magnetycznym prostą zależnością:

$$\bar{B} = rot\,\bar{A} \tag{1.14}$$

Jest to zabieg czysto matematyczny, wynikający w pewnym sensie z bezźródłowości pola magnetycznego opisanego równaniem (1.5). Zwyczajnie – dywergencja rotacji dowolnego

pola wektorowego zawsze będzie równa zeru. Mówiąc inaczej – każde pole wektorowe, które jest rotacją innego pola wektorowego będzie bezźródłowe. Ponadto, warto w tym miejscu zaznaczyć, iż takie postępowanie daje nam jeszcze jedną pożądaną w pewnych sytuacjach możliwość. Chodzi mianowicie o fakt, iż rotacja gradientu pola skalarnego (zwykle oznaczanego przez φ) będzie zawsze równa zeru. Możemy więc dowolnie dodawać do potencjału wektorowego pierwsze pochodne pól skalarnych, jeśli w jakikolwiek sposób ułatwi to matematyczne operacje, bez obawy, iż wpłynie to na magnetyczne pole wektorowe, którego będziemy poszukiwać. Otrzymujemy je bowiem przez różniczkowanie pola $\bar{A} + grad\ \varphi$, a przy takim postępowaniu człon związany z gradientem zawsze zanika.

Oczywiście zbyt duża dowolność nie zawsze jest pożądana i zwykle potencjał wektorowy dobiera się tak, aby i on był bezźródłowy, czyli aby również jego dywergencja była równa zeru:

$$div\ \bar{A} = 0 \qquad (1.15)$$

co można uczynić zawsze.

W przeciwieństwie do wektora indukcji magnetycznej ($\bar{B}$) wektor $\bar{A}$ jest wektorem polowym, a nie pseudowektorem. Oznacza to, że w sytuacji przedstawionej na rysunku 1.2 zwrot wektora $\bar{A}$ nie ulega zmianie przy zwierciadlanym odbiciu opisywanego układu.

Co prawda wprowadzenie potencjału wektorowego może skomplikować wiele prostych zagadnień związanych z polem magnetycznym (mowa tu w szczególności o zagadnieniach „symetrycznych"), gdyż zdefiniowanie rozważanego pola magnetycznego przez potencjał wektorowy nie jest jednoznaczne. Myślę, że warto w tym miejscu nadmienić także, iż potencjał wektorowy nabiera dużego znaczenia przy opisie elektromagnetyzmu w ujęciu kwantowym [28-29]. Dla nas jednak to krótkie zapoznanie z właściwościami i definicją potencjału wektorowego będzie pożądane, gdyż w ten sposób łatwiej będzie nam opisać zagadnienia związane z **dipolem magnetycznym**. Mówiąc bardziej precyzyjnie: do wyprowadzenia równań opisujących dipol magnetyczny wykorzystamy multipolowe rozwinięcie potencjału wektorowego względem odwrotności odległości, *r*, gdzie $r = \sqrt{\langle \bar{r} | \bar{r} \rangle}$:

$$\bar{A}(\bar{r}) = r^{-1}\bar{A}_1(\bar{r}) + r^{-2}\bar{A}_2(\bar{r}) + r^{-3}\bar{A}_3(\bar{r}) + \cdots = \sum_{i=1} r^{-i}\bar{A}_i(\bar{r}) \qquad (1.16)$$

W tym równaniu wyraz rozwinięcia, w którym występuje pierwsza pochodna odległości nazywamy monopolem. Wyraz z odwrotnością kwadratu odległości to dipol, trzecia potęga odwrotności oznacza kwadrupol itd. Rozważanie tego rozwinięcia jest podyktowane faktem, iż w przypadku odpowiednio dużych odległości od punktu, w którym szukamy potencjału pola, dominował będzie pierwszy niezanikający wyraz [11]. Zakładając, że badane pole magnetyczne jest generowane przez zamkniętą pętlę z prądem możemy posłużyć się prawem Biota-Savarta, które pozwala określić (w dowolnym punkcie przestrzeni) indukcję pola magnetycznego, której źródłem jest element przewodnika, przez który płynie prąd elektryczny. Jeżeli płynący w pętli prąd oznaczymy przez I, natomiast nieskończenie mały fragment przewodnika przez $d\bar{l}$ prawo to możemy zapisać równaniem:

$$\bar{B}(\bar{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} I \int \frac{d\bar{l} \times \bar{r}}{\langle \bar{r} | \bar{r} \rangle} = \frac{\mu_0}{4\pi} I \int \frac{d\bar{l} \times \bar{r}}{r^2} \tag{1.17}$$

Należy tu zwrócić uwagę, iż wektor $\bar{r}$, jest wektorem skierowanym do rozpatrywanego punktu od źródła pola[5]. Wykorzystanie równania (1.17) do rozwiązania problemu opisanego równaniem (1.16) może wydawać się pozornie problematyczne. Pamiętajmy jednak, że pole magnetyczne $\bar{B}$ jest powiązane z potencjałem wektorowym $\bar{A}$ zależnością daną równaniem (1.14). Pomijając przekształcenia matematyczne, które można odszukać w podręcznikach fizyki [10-12, 21] – w rozważanej sytuacji wektor $\bar{A}(\bar{r})$ można obliczyć w następujący sposób:

$$\bar{A}(\bar{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} I \oint \frac{d\bar{l}}{R} \tag{1.18}$$

Kolejne matematyczne przekształcenia pozwolą nam zaś zapisać rozwinięcie (1.16) jako:

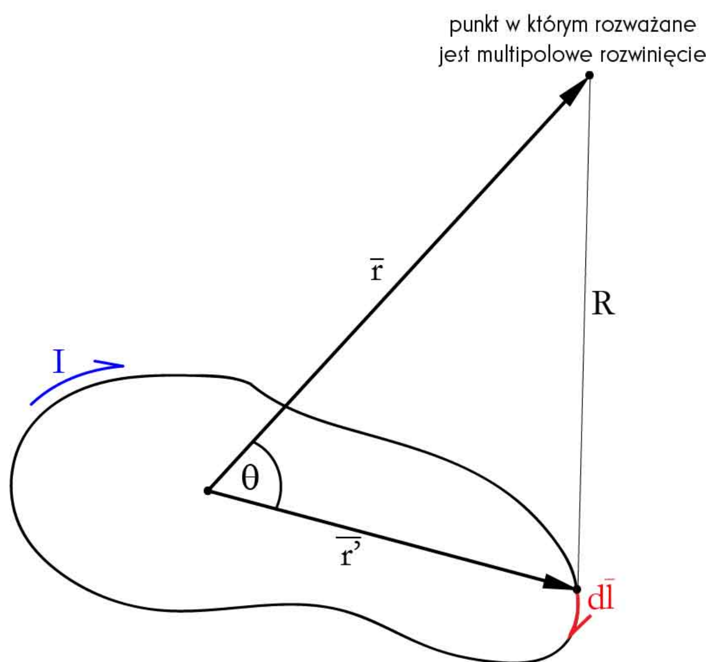
$$\bar{A}(\bar{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} I \left[r^{-1} \oint d\bar{l} + r^{-2} \oint r' \cos\theta \, d\bar{l} + r^{-3} \oint (r')^2 \left(\frac{3}{2} \cos\theta - \frac{1}{2} \right) d\bar{l} + \cdots \right] \tag{1.19}$$

[5] W tym wypadku słowo ‘źródło’ zostało użyte w nieco innym znaczeniu niż wcześniej. Do tej pory przez źródło pola magnetycznego rozumieliśmy nieistniejący monopol magnetyczny – wielokrotnie podkreślono już w tej pracy, iż pole magnetyczne jest polem bezźródłowym w tym sensie. Tu przez ‘źródło’ należy rozumieć pętlę z prądem, którą analizujemy, a nawet (w kontekście równania 1.17) fragment d$\bar{l}$ tej pętli.

Jak wyraźnie widać człon monopolowy jest proporcjonalny do $\oint d\bar{l}$. Jest to całka wzdłuż zamkniętego konturu, a więc jest ona liczbowo równa zero, co oznacza, iż człon monopolowy zanika (jest to równoznaczne z przytaczanym już wielokrotnie stwierdzeniem, iż nie ma monopoli magnetycznych). Wobec tego dominującym wkładem jest (poza nielicznymi przypadkami, gdy i on zanika) wkład dipolowy dany poniższym wzorem:

$$\bar{A}_{dip}(\bar{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^2} I \oint r' \cos\theta \, d\bar{l} = \frac{\mu_0}{4\pi r^2} I \oint \langle \hat{r} | \bar{r} \rangle \qquad (1.20)$$

Gdzie $\hat{r}$ jest wektorem jednostkowym wzdłuż kierunku wektora $\bar{r}$.



Rysunek 1.4. Schematyczne przedstawienie układu, dla którego przeprowadzane jest rozwinięcie multipolowe (wraz z oznaczeniami wykorzystanymi w równaniach i tekście).

Zwróćmy uwagę, iż matematyczny opis dipola magnetycznego uzyskaliśmy rozważając pętlę z prądem. Oznacza to, że pole magnetyczne generowane przez dipol możemy utożsamiać z polem magnetycznym wytwarzanym przez pętlę z prądem (patrz rysunek 1.5).

Dalsze przekształcenia równania (1.20) pozwalają nam zapisać dipolowy wkład do multipolowego rozwinięcia potencjału wektorowego jako:

$$\bar{A}_{dip}(\bar{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^2} \cdot \frac{\bar{m} \times \hat{r}}{r^2} \qquad (1.21)$$

W tym wypadku przez $\bar{m}$ oznaczony jest **magnetyczny moment dipolowy**. Porównując ze sobą równania (1.20) i (1.21) możemy dojść do wniosku, iż magnetyczny moment dipolowy można traktować, jako iloczyn natężenia prądu płynącego w rozważanej w tym podrozdziale pętli oraz powierzchni tej pętli, wyrażonej przez tak zwane wektorowe pole powierzchni ($\bar{s}$):

$$\bar{A}_{dip}(\bar{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^2} \cdot \frac{\bar{m} \times \hat{r}}{r^2} \tag{1.22}$$

Przyjmując, iż pętla jest „płaska" to ta wektorowa wielkość jest zwykłym polem powierzchni owej pętli. Generalnie zaś magnetyczny moment dipolowy można znaleźć wykorzystując poniższe równanie:

$$\bar{m} = I \int d\bar{s} \tag{1.23}$$

Wielkość ta znacząco ułatwi przeprowadzany w dalszej części tego rozdziału opis właściwości magnetycznych materii, gdyż zagadnienie to bardzo często sprowadza się do scharakteryzowania, jak momenty magnetyczne rozpatrywanego ciała oddziałują z zewnętrznym polem magnetycznym. Jak można wydedukować na podstawie porównania rysunku 1.1. i rysunku 1.5. według konwencji zwrot pseudowektora momentu magnetycznego[6] dla magnesu sztabkowego przyjmuje się tak, by był skierowany od bieguna S magnesu do bieguna N magnesu [30].

Jednostką, w której mierzone są momenty magnetyczne, jest amper razy metr kwadrat [$A \cdot m^2$], co jest równoważne z joulem na teslę [J/T]. W rozważaniach makroskopowych moment magnetyczny najczęściej jest wykorzystywany do obliczenia momentu siły, $\bar{\tau}$, oddziaływania ciała z polem magnetycznym:

$$\bar{\tau} = \bar{m} \times \overline{B_{zew}} \tag{1.24}$$

lub do obliczenia energii potencjalnej, *U*, oddziaływania ciała z zewnętrznym polem magnetycznym:

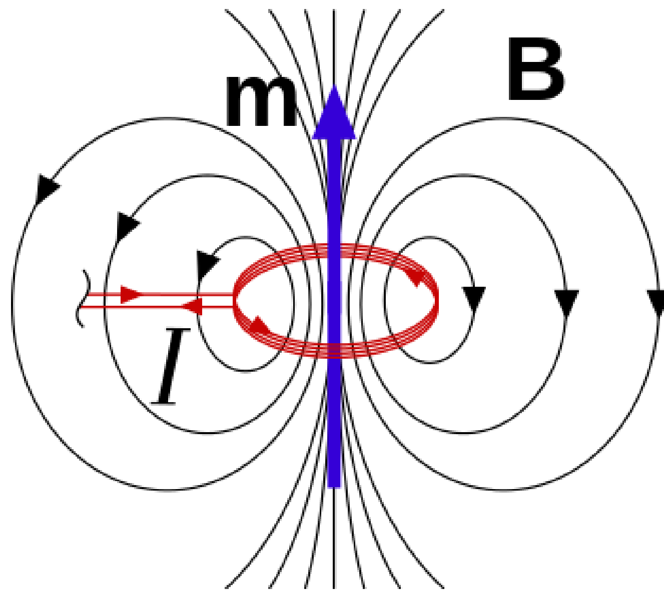
$$U = -\langle \bar{m} | \overline{B_{zew}} \rangle \tag{1.25}$$

---

[6] Ze względu na fakt, iż w większości przypadków człon dipolowy rozwinięcia multipolowego stanowi niemal dokładne przybliżenie potencjału wektorowego zwykle przez moment magnetyczny rozumie się naturalnie dipolowy moment magnetyczny. To właśnie w tym znaczeniu zostało w tym miejscu użyte to sformułowanie.

Powyższe równania można stosować w takiej formie tylko w wypadku, gdy jesteśmy w stanie przybliżyć właściwości badanego ciała jednym momentem magnetycznym. W przeciwnym razie poszukiwana wartość może być sumą tych wielkości dla momentów składowych.

Natomiast w rozważaniach mikroskopowych moment dipolowy jest wielce pomocny podczas wyjaśniania magnetyzmu materii jeżeli chodzi o momenty magnetyczne poruszających się elektronów oraz momenty magnetyczne jąder atomowych [13, 24].



Rysunek 1.5. Alternatywna do przedstawionej na rysunku 1.1. graficzna interpretacja sensu fizycznego dipola magnetycznego – w tym wypadku dipol elektryczny utożsamiany jest z pętlą z prądem.
Źródło: By Maschen, Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16180291

Oczywiście należy pamiętać, że poza wkładem dipolowym do rozwinięcia (1.16) mamy także niezanikające wkłady kwadrupolowe, oktapolowe itd., ale jeżeli będziemy rozważali odległości od pętli z prądem, które będą duże w porównaniu do rozmiarów pętli, to ten wkład członów innych niż dipolowe będzie zaniedbywalnie mały. W praktyce w przypadku infinitezymalnie małych pętli z prądem moment dipolowy jest wystarczająco dobrym przybliżeniem dla większości problemów fizycznych. W tym kontekście, aby uzyskać opis pola wektora indukcji magnetycznej, $\bar{B}$, wystarczy przekształcić równanie (1.22) tak, żeby było ono opisane we współrzędnych biegunowych [11], zgodnie z tym, co przedstawia rysunek 1.6:

$$\bar{A}_{dip}(\bar{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{m \sin\theta}{r^2} \hat{\phi} \quad (1.26)$$

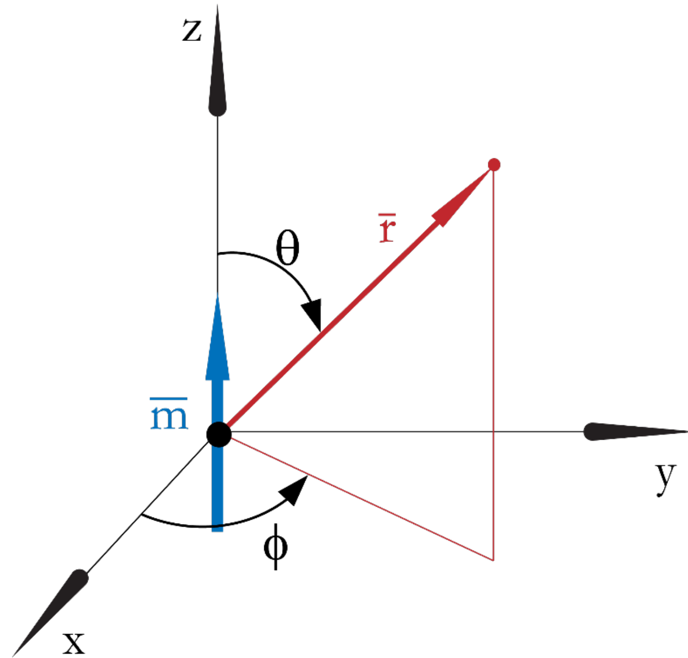
gdzie zgodnie z wcześniej przyjętą konwencją $r = \sqrt{\langle \bar{r} | \bar{r} \rangle}$ oraz $m = \sqrt{\langle \bar{m} | \bar{m} \rangle}$. Wówczas można obliczyć rotację potencjału wektorowego opisanego tym równaniem, by uzyskać wektor indukcji magnetycznej (zgodnie z równaniem 1.14) [11]:

$$\bar{B}_{dip}(\bar{r}) = rot[\bar{A}_{dip}(\bar{r})] = \frac{\mu_0 m}{4\pi r^3} (2\cos\theta\, \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta}) \quad (1.27)$$

Równanie to jest pełną analogią do równania opisującego pole elektryczne wokół dipola elektrycznego [11]:

$$\bar{E}_{dip}(\bar{r}, \bar{\theta}) = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0 r^3} (2\cos\theta\, \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta}) \quad (1.28)$$

gdzie: p to moment dipolowy rozkładu ładunków elektrycznych. Należy jednak pamiętać o ograniczeniach związanych z równaniem (1.27), które jest prawdziwe tylko dla dużych odległości. W efekcie analogia, jeżeli chodzi o strukturę pól: magnetycznego i elektrycznego, nie jest pełna [11].



Rysunek 1.6. Przedstawienie sytuacji, w której najłatwiej można obliczyć indukcję magnetyczną dipola. Analiza równania (1.23) pozwala stwierdzić, że moment dipolowy nie będzie zależał od tego, gdzie umieszczony jest początek układu współrzędnych, jednak dla obliczenia pola $\bar{B}$ wygodnym jest umieścić moment magnetyczny w początku układu współrzędnych i operować współrzędnymi biegunowymi.

W tym krótkim opisie przedstawiono najważniejsze informacje związane z dipolem magnetycznym. Podobnie jak w przypadku podstawowych wielkości opisujących pole magnetyczne, również i w tym przypadku zreferowano najbardziej ogólny opis zagadnienia i pełne rozważanie złożonych zagadnień powinno być poprzedzone dogłębnym przestudiowaniem działu fizyki dotyczącego magnetyzmu.

1.3. Właściwości magnetyczne materii

W tym rozdziale pokrótce omówione zostaną właściwości magnetyczne różnych ośrodków materialnych. Najprościej można je utożsamiać z oddziaływaniem momentów magnetycznych z zewnętrznym polem magnetycznym. Ze względu na różnice jeżeli chodzi o konfigurację elektronów w atomach, odmienną strukturę jonów czy nawet specyficzne uporządkowanie całych cząsteczek oddziaływania takie mogą się zasadniczo od siebie różnić.

Tak jak wspomniano w rozdziale 1.1. najłatwiejszej klasyfikacji materiałów ze względu na ich właściwości magnetyczne można dokonać w oparciu o podatność magnetyczną i wektor magnetyzacji. Obie te wielkości łączy poniższa zależność:

$$\overline{M} = \chi \overline{H} \tag{1.29}$$

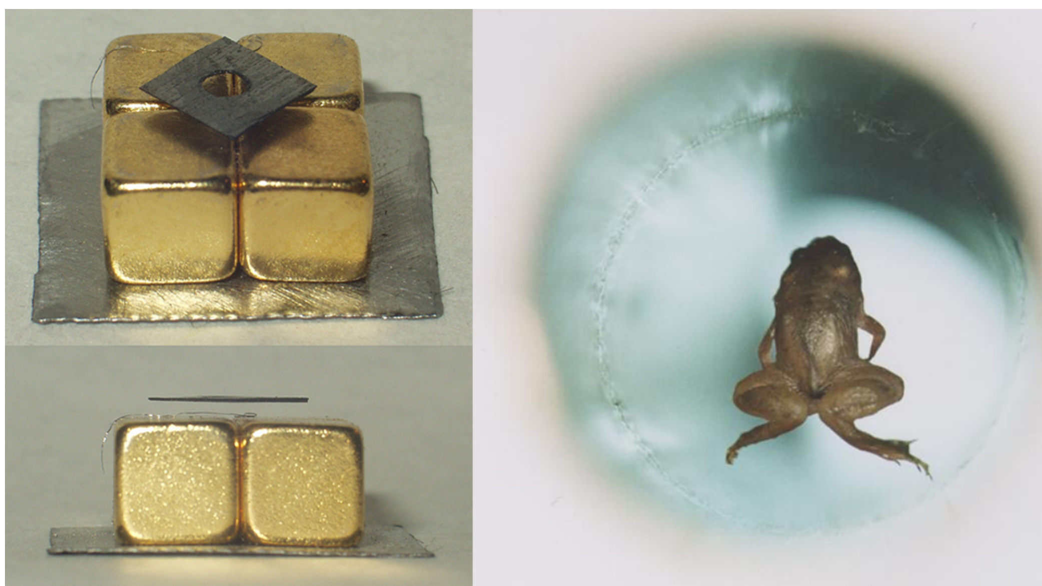
Należy w tym miejscu podkreślić, że równanie to jest prawdziwe dla ośrodków i ciał, dla których podatność magnetyczna nie zależy od kierunku w przestrzeni, czyli dla ciał magnetycznie izotropowych. Ośrodki takie nazywamy liniowymi. W ogólnym przypadku uwzględniającym anizotropowość, podatność magnetyczną należałoby traktować nie jak skalar, ale jak tensor drugiego rzędu o wymiarach 3x3.



Rysunek 1.7. Schematyczny podział materiałów diamagnetycznych.

Ciała charakteryzujące się podatnością magnetyczną mniejszą od zera nazywamy **diamagnetykami**. Oznacza to, że pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego momenty magnetyczne takich ciał orientują się przeciwnie do linii sił pola magnetycznego. W efekcie wewnątrz materiału diamagnetycznego zewnętrzne pole magnetyczne ulega osłabieniu. Schemat przedstawiający jeden z możliwych podziałów materiałów diamagnetycznych przedstawia rysunek 1.7.

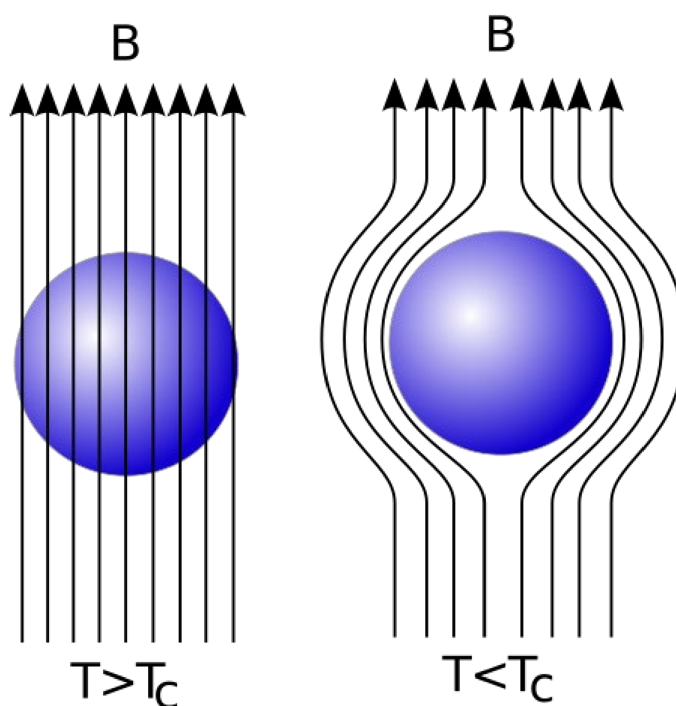
Co godne podkreślenia – równanie (1.29) dla takich materiałów jest zawsze spełnione, to znaczy im silniejsze pole zewnętrzne tym silniejsze namagnesowanie diamagnetyku. Dzięki temu odpowiednio silne pola magnetyczne są w stanie doprowadzić do tak zwanej magnetycznej lewitacji [31], co widać na rysunku 1.8. Z wyjątkiem nadprzewodników (o których mowa będzie w dalszej części rozdziału) namagnesowanie diamagnetyków nie zależy również od temperatury [32]. Diamagnetyczne właściwości są pochodną zapełnienia powłok elektronowych atomu [21]. Wszystkie ośrodki materialne wykazują działanie diamagnetyczne. W przypadku paramagnetyków i ferromagnetyków ów diamagnetyzm jest zwyczajnie zamaskowane (przez silniejsze o kilka rzędów wielkości) właściwości wynikające z innych mikroskopowych cech tych materiałów [33].



Rysunek 1.8. Przykłady magnetycznej lewitacji diamagnetyków: grafitu nad magnesem neodymowym i żaby w polu magnetycznym o indukcji 16 tesli (za właściwości diamagnetyczne zwierzęcia odpowiada głównie zawarta w jego ciele woda).
Źródło: *Splarka - English Wikipedia, Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1004783*
Lijnis Nelemans - English Wikipedia, CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1004796

Za specyficzną formę diamagnetyzmu można uznać **nadprzewodnictwo**. Cechą charakterystyczną diamagnetyków jest to, iż w ich wnętrzu strumień wektora indukcji magnetycznej zostaje osłabiony w stosunku do pola zewnętrznego. W pewnych skrajnych przypadkach, odpowiadających sytuacji, gdy podatność magnetyczna wynosi minus jeden, pole magnetyczne zostaje w pewnym sensie całkowicie wyparte z wnętrza materiału. Taką cechę, którą można próbować określić mianem „doskonałego diamagnetyzmu"[7] wykazują właśnie nadprzewodniki. W fizyce zjawisko takie określa się mianem **efektu Meissnera** i wykazują je tylko nadprzewodniki w temperaturze, w której nadprzewodnictwo jest obserwowane (a więc poniżej temperatury krytycznej) [34]. Po przekroczeniu tej temperatury podatność magnetyczna materiału przyjmuje mniej „niezwykłe wartości" i pole magnetyczne znów może wnikać do wnętrza materiału (schematycznie przedstawia to rysunek 1.9). Aby lepiej uzmysłowić sobie z jakimi wartościami liczbowymi podatności magnetycznej mamy zwykle do czynienia w tabeli 1.2. zebrano przykłady materiałów diamagnetycznych i paramagnetycznych.

[7] Można spotkać się także z określeniem: superdiamagnetyzm.



Rysunek 1.9. Linie sił pola w przypadku nadprzewodnika powyżej i poniżej temperatury krytycznej. W tym drugim przypadku widoczne jest całkowite wypchnięcie pola magnetycznego z obszaru nadprzewodnika.
Źródło: *Piotr Jaworski, PioM EN DE PL; POLAND/Poznań - Inspiration: Image: EXPULSION.png, Domena publiczna, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=325237*

Mikroskopowo genezę diamagnetyzmu można tłumaczyć dwojako. Po pierwsze, w kontekście braku niesparowanych elektronów, co sprawia, że nie mamy wypadkowego spinu, który mógłby oddziaływać z zewnętrznym polem magnetycznym. Po drugie, jako skutek powstawania indukowanych prądów elektronowych, które z kolei prowadzą do powstania momentów magnetycznych o zwrocie przeciwnym do zaaplikowanego pola. Omawiając diamagnetyzm wspomniane pokrótce zostały nadprzewodniki należy w tym miejscu poczynić pewną ważną uwagę – otóż doskonały diamagnetyzm, o którym wspomniano powyżej, ma zupełnie inne pochodzenie niż diamagnetyzm „klasyczny”. Jest on konsekwencją ciągłego przepływu prądów wewnątrz nadprzewodnika, które całkowicie znoszą działanie tego samego pola magnetycznego, które je indukuje. Nie dominuje tu więc udział spinów elektronów, a raczej specyficzna forma ich ruchu w obrębie materiału.

Tabela 1.2. Podatność magnetyczna wybranych materiałów: diamagnetyki na białym tle, paramagnetyki na szarym tle, ferromagnetyki na czarnym tle [11, 21, 35].

Substancja	**Podatność**	**Substancja**	**Podatność**
Wodór	$-2{,}2\cdot10^{-9}$	Sód	$8{,}5\cdot10^{-6}$
Dwutlenek węgla	$-1{,}2\cdot10^{-8}$	Glin	$2{,}1\cdot10^{-5}$
Woda	$-9{,}0\cdot10^{-6}$	Wolfram	$7{,}8\cdot10^{-5}$
Miedź	$-9{,}7\cdot10^{-6}$	Platyna	$2{,}8\cdot10^{-4}$
Złoto	$-3{,}4\cdot10^{-5}$	Ciekły tlen (ok. 70K)	$3{,}9\cdot10^{-3}$
Srebro	$-2{,}4\cdot10^{-5}$	Gadolin	$4{,}8\cdot10^{-1}$
Bizmut	$-1{,}6\cdot10^{-4}$	Nikiel	~600
Tlen	$1{,}9\cdot10^{-6}$	Żelazo	~200 000

Tak jak wspomniano, podatność magnetyczna diamagnetyków normalnych nie zależy od temperatury. Można jednak trafić na nieliczne, ale ciekawe przypadki sytuacji, w których wraz ze zmianą temperatury ma miejsce zmiana właściwości magnetycznych materiału. Mówiąc wprost – nieliczne diamagnetyki mogą w pewnych temperaturach zacząć zdradzać właściwości paramagnetyczne (o których będzie mowa w dalszej części tego rozdziału), które to właściwości zaczynają być dominujące. Przejście takie może następować na skutek zmian wywołanych ruchami termicznymi - do substancji zachowujących się w ten sposób zalicza się głównie układy zawierające żelazo na drugim stopniu utlenienia. Alternatywny mechanizm dotyczy substancji, których multipletowy poziom podstawowy jest diamagnetyczny, natomiast poziomy wzbudzone są paramagnetyczne. Wówczas, gdy temperatura rośnie wzrasta liczba obsadzeń poziomów o wyższej energii i właściwości paramagnetyczne maskują niskotemperaturowy diamagnetyzm. Przykładem takiego zachowania może być na przykład kompleks $Cu_2(ac)_4(H_2O)_2$, który jest diamagnetykiem poniżej temperatury 50K.

Kolejną omówioną grupą substancji magnetycznych będą **paramagnetyki**, których podział przedstawiony schematycznie został na rysunku 1.10. Są to substancje o nieznacznie dodatniej podatności magnetycznej (patrz tabela 1.2.), co oznacza, iż ich momenty magnetyczne orientują się zgodnie z liniami sił zewnętrznego pola magnetycznego. Mówiąc inaczej – są one przyciągane w obszary silniejszego pola magnetycznego – pod wpływem zewnętrznego pola zwiększa się strumień indukcji magnetycznej wewnątrz materiału.

Geneza paramagnetyzmu również jest zupełnie inna niż geneza diamagnetyzmu. Jeśli spojrzymy na strukturę cząsteczek/atomów paramagnetyków zauważymy, że charakteryzują

się one nieskompensowanym momentem magnetycznym nawet pod nieobecność pola magnetycznego. Spiny te, tak długo, jak nie działa na nie zewnętrzne pole magnetyczne, są jednak izolowane – to znaczy nie tworzą żadnej makroskopowo uporządkowanej struktury. Jest to jeden z dwóch mikroskopowych mechanizmów tłumaczących paramagnetyzm – zwany paramagnetyzmem Langevina[8]. Jego konsekwencją są paramagnetyczne właściwości rodników organicznych, kompleksów metali przejściowych, lantanowców oraz wielu innych.

Drugi mechanizm zwany paramagnetyzmem Pauliego opiera się o ruch quasi-swobodnych elektronów, z których każdy przenosi trwały moment magnetyczny[9]. Bez zbędnego zagłębiania się w szczegóły – warto w tym miejscu podkreślić, iż paramagnetyzm Pauliego (w przeciwieństwie do paramagnetyzmu Langevina) jest niemal niezależny od temperatury i podatności magnetyczne wynikające z niego są zwykle o kilka rzędów wielkości mniejsze niż te przewidywane przez mechanizm Langevina [13, 21, 24].

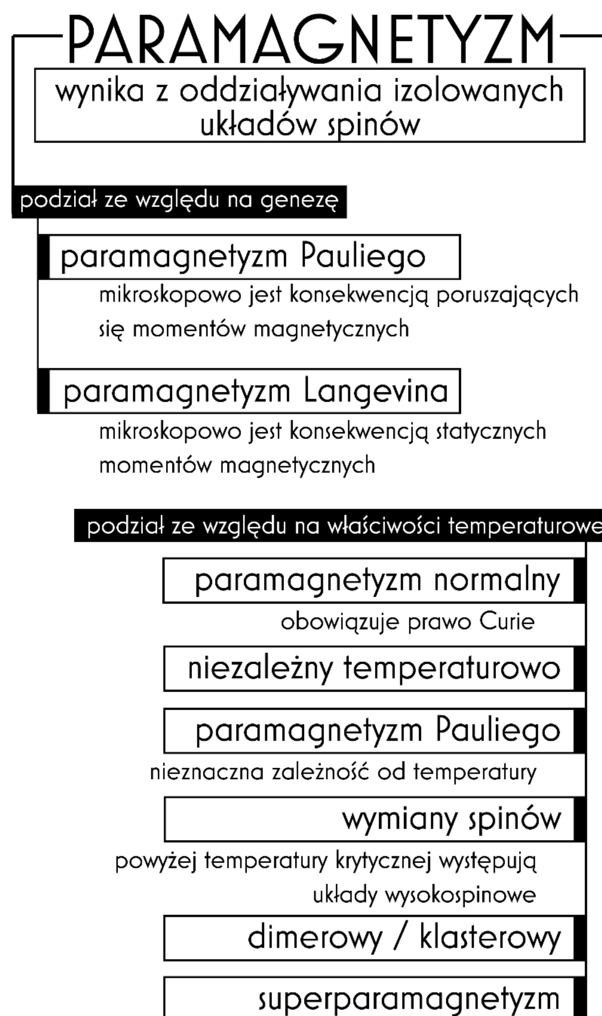
Ze względu na generalny brak wzajemnego oddziaływania spinów, które mogłoby stabilizować uporządkowane momenty magnetyczne pod nieobecność magnesu, odróżnienie diamagnetyku od paramagnetyku jest praktycznie niemożliwe [36]. Wspomniane ruchy termiczne przeciwdziałają uporządkowaniu nawet w momencie, gdy paramagnetyk jest wystawiony na działanie zewnętrznego pola magnetycznego. W związku z tym dla większości paramagnetyków ich magnetyzacja (namagnesowanie) jest tym silniejsza im niższa jest temperatura. Ta empirycznie dowiedziona reguła znana jest jako **prawo Curie**. Zakładając, iż rozpatrywany materiał jest izotropowy można ją matematycznie zapisać w następującej postaci:

$$\chi = f(T) = \frac{C}{T} > 0 \qquad (1.30)$$

Zawarta w tym wzorze stała Curie jest charakterystyczna dla danego materiału. Zwykle występują delikatne odstępstwa od tego prawa. Jednocześnie w bardzo niskich temperaturach często obserwowane jest swego rodzaju „wysycenie uporządkowania”

[8] Bardzo często można się spotkać ze stwierdzeniem „paramagnetyzm normalny” ze względu na powszechność zjawiska, które daje się opisać przy pomocy tego mechanizmu.
[9] Równy co do wielkości magnetonowi Bohra [24].

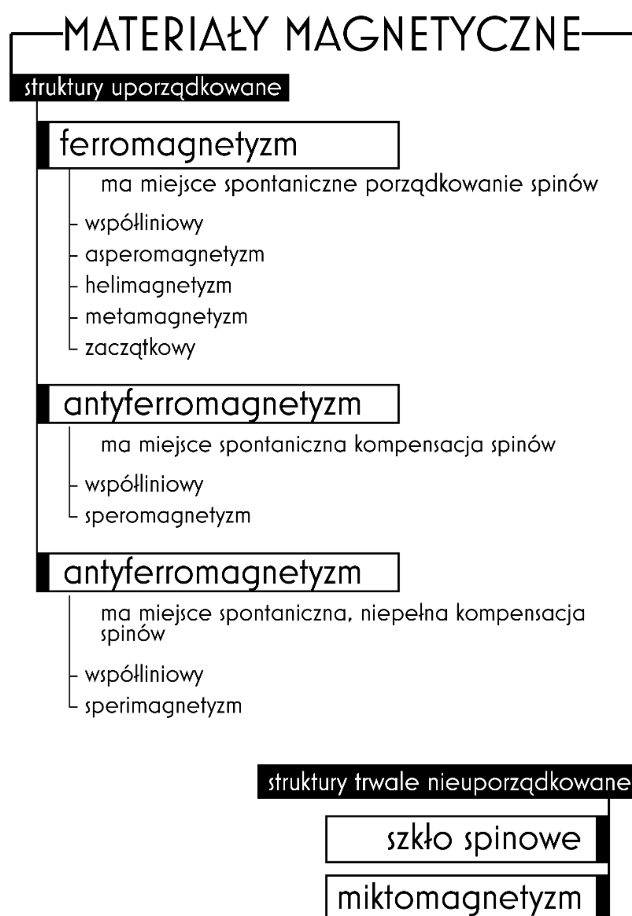
(to znaczy nie można już „bardziej” uporządkować momentów magnetycznych, gdyż pełne ich uporządkowanie bywa niemożliwe nawet w pobliżu zera bezwzględnego) [13, 21].



Rysunek 1.10. Schematyczny podział materiałów paramagnetycznych.

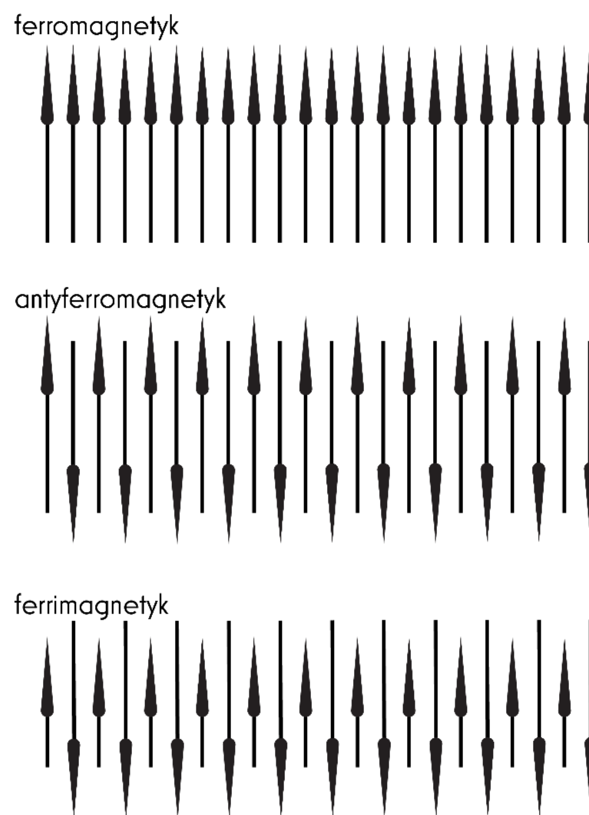
Ostatnią klasą substancji, które zostaną omówione biorąc pod uwagę ich właściwości magnetyczne będą te, które najczęściej nazywa się materiałami magnetycznymi. Pod tym pojęciem rozumieć będziemy substancje, które, w pewnym uproszczeniu, wykazują przynajmniej lokalne uporządkowanie momentów magnetycznych. Oznacza to, że do tej mocno zróżnicowanej grupy zaliczymy substancje, które nie mają wypadkowego momentu magnetycznego (jak **antyferromagnetyki**) oraz takie materiały magnetyczne, które generalnie są nieuporządkowane i tylko miejscami ich spiny wykazują zgodną lub częściowo zgodną orientację (co ma miejsce w przypadku **szkła spinowego**) [37]. Opis tego typu

substancji zostanie w tej pracy pominięty. Ogólny i zgrubny podział materiałów zaliczanych do tej grupy przedstawiono na rysunku 1.11.



Rysunek 1.11. Schematyczny podział materiałów magnetycznych (czyli w tym rozumieniu takich, które przynajmniej lokalnie wykazują choć częściowe uporządkowanie mikroskopowych momentów magnetycznych).

Najbardziej godne uwagi w tym miejscu są materiały, których mikroskopowe momenty magnetyczne mają tendencję do ustawiania się względem siebie równolegle bądź antyrównolegle tworząc struktury o wysokiej periodyczności. W zależności od znaku i wartości bezwzględnej stałej charakteryzującej oddziaływanie wymiany, która decyduje o tym jakie wzajemne ułożenie spinów jest faworyzowane energetycznie, możemy wyróżnić trzy główne typy substancji: ferromagnetyki, antyferromagnetyki i ferrimagnetyki [11, 23] (patrz rysunek 1.12).



Rysunek 1.12. Układ spinów (a więc i mikroskopowych momentów magnetycznych) w: ferromagnetykach, antyferromagnetykach oraz ferrimagnetykach.

W **ferromagnetykach** lokalne uporządkowanie momentów magnetycznych jest na tyle duże, iż powstają tak zwane domeny. Wypadkowe momenty magnetyczne domen mogą być skierowane w przeciwnych kierunkach, ale ze względu na fakt, iż pochodzą one nie od pojedynczych spinów a od układów spinów możliwe jest ich trwałe makroskopowe uporządkowanie (zewnętrznym polem magnetycznym[10]), które nie zostanie zniesione na skutek ruchów termicznych. Do ferromagnetyków zalicza się między innymi: żelazo, nikiel, kobalt oraz niektóre stopy metali.

Antyferromagnetyki charakteryzują się antyrównoległym układem momentów magnetycznych. Co ważne liczba momentów skierowanych „w górę" jest równa liczbie momentów skierowanych „w dół". Dodatkowo długości wszystkich momentów są identyczne, co prowadzi do całkowitego zniesienia wypadkowego momentu

[10] Nazywanym często: „polem magnetyzującym".

magnetycznego, który w takiej sytuacji wynosi zero. Antyferromagnetykami są np. Mn, CuO.

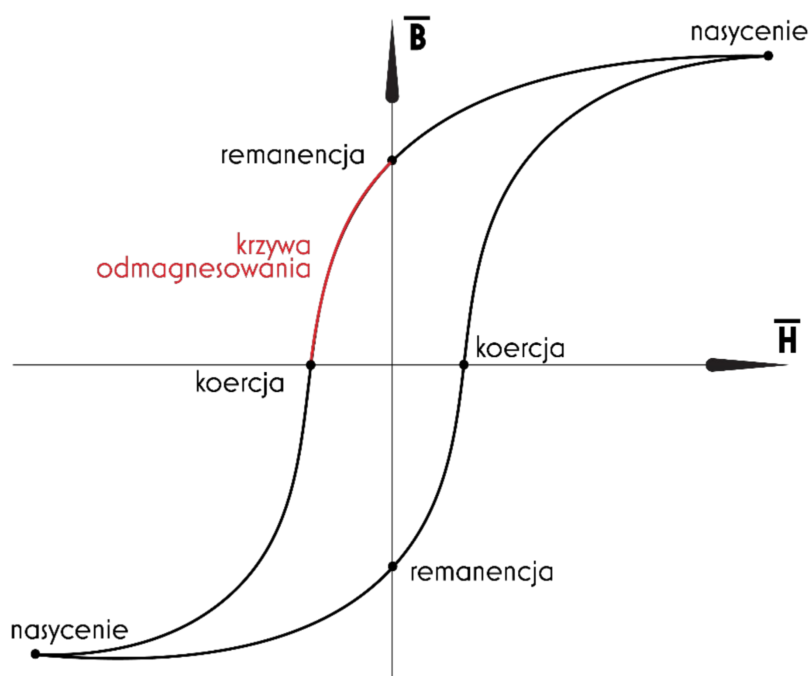
Jeżeli chodzi o mikroskopowy układ momentów magnetycznych **ferrimagnetyków**, to wykazują duże podobieństwo do antyferromagnetyków, z tą różnicą, iż momenty mające przeciwne zwroty różnią się długością. W efekcie nie dochodzi do całkowitego zniesienia momentu magnetycznego, który wypadkowo jest niezerowy. Przykładami ferrimagnetyków mogą być np. Fe_3O_4 i ferryty.

W każdym z tych przypadków podatność magnetyczna jest skomplikowaną funkcją wielu zmiennych (w tym również temperatury). Zarówno ferromagnetyki, antyferromagnetyki, jak i ferrimagnetyki wykazują znaczne zmiany podatności magnetycznej wraz ze zmianami temperatury. We wszystkich przypadkach mamy też do czynienia z temperaturą krytyczną, w której gwałtownie zmieniają się właściwości magnetyczne materiału. W przypadku ferromagnetyków i ferrimagnetyków jest to tak zwana temperatura Curie [10, 11], powyżej której zaczynają one wykazywać właściwości paramagnetyczne[11]. Analogiem temperatury Curie dla antyferromagnetyków jest tak zwana temperatura Néela.

Podatność magnetyczna ferromagnetyków zależy również od historii magnesowania. Oznacza to, że możliwa jest sytuacja, w której dwa identyczne ciała ferromagnetyczne znajdujące się w dokładnie takich samych warunkach, mogą wykazywać zupełnie inne makroskopowe namagnesowanie ze względu na to, iż doprowadzono je do tych warunków w różny sposób. Takie zjawisko, czyli zależność obecnego stanu układu od jego przeszłych stanów nosi nazwę histerezy. W tym przypadku mówimy o **histerezie magnetycznej**, którą najczęściej przedstawia się na wykresach zależności indukcji pola magnetycznego ferromagnetyku od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego, które ten ferromagnetyk magnetyzuje (rysunek 1.13). Analizując jej przebieg warto wskazać na kilka ważnych punktów, charakteryzujących materiał magnetyczny. Remanencja to indukcja magnetyczna materiału, jaka pozostaje w momencie usunięcia pola magnetyzującego. Wysoka wartość remanencji jest charakterystyczna dla materiałów mogących być magnesami stałymi. Koercja określa jak duże musi być natężenie pola magnetycznego, aby całkowicie

[11] Ruchy termiczne cząsteczek/atomów (a w związku z tym również spinów) stają się tak silne, iż materiał traci lokalne uporządkowanie spinów, przez co zanikają domeny i ujawniają się paramagnetyczne właściwości ciała.

rozmagnesować materiał. Im ta wartość jest większa tym twardszy magnetycznie jest materiał. Materiały magnetyczne twarde wykorzystuje się na przykład w magnetycznych nośnikach pamięci, takich jak twarde dyski i karty kredytowe. Koercję wyznacza się zwykle analizując przebieg tak zwanej krzywej odmagnesowania, czyli tej części pętli histerezy, która leży w drugiej ćwiartce układu współrzędnych. Należy też zwrócić uwagę, iż pole magnesujące nie jest w stanie w nieskończoność zwiększać namagnesowanie materiału ferromagnetycznego. W pewnym momencie dochodzi do swoistego nasycenia, które należy utożsamiać z sytuacją, w której wszystkie domeny zorientowały się zgodnie z zewnętrznym polem magnetycznym.



Rysunek 1.13. Przykładowa pętla histerezy materiału ferromagnetycznego.

Na koniec tego rozdziału warto też nadmienić, iż w celu dokładnego zrozumienia zagadnień związanych z magnetyzmem pożądane jest zapoznanie się z teoriami dotyczącymi mikroskopowych modeli próbujących wyjaśnić genezę tego zjawiska [13, 23-24]. Przydatny może być również opis termodynamiczny [21]. Jak nietrudno zauważyć pominięto też szczegółowy opis odmian wszystkich innych materiałów magnetycznych poza diamagnetykami, skupiając się w ich przypadku wyłącznie na cechach ogólnych. Niestety, odpowiednie omówienie tych zagadnień wykracza poza cel tej pracy.

Rozdział 2.

Podstawowe informacje dotyczące procesu adsorpcji

Głównym eksperymentem przeprowadzanym w ramach tej pracy była adsorpcja żółcieni metanilowej na powierzchni materiału węglowego. W związku z tym, zanim przeprowadzona będzie dyskusja otrzymanych wyników, logicznym wydaje się przypomnienie niektórych pojęć związanych z procesem adsorpcji występującym na granicach faz. W tym rozdziale przedstawione zostaną podstawowe informacje, które go dotyczą. Szczególny nacisk zostanie położony na zagadnienia równowag adsorpcyjnych, bowiem ważnym elementem dyskusji wyników jest statystyczna analiza polegająca na dopasowaniu modelu teoretycznego do danych empirycznych oraz szacowanie niepewności parametrów wybranego modelu. Pominięte zostaną natomiast zagadnienia technologiczne, związane z najczęściej stosowanymi materiałami oraz metodami prowadzenia procesu (o czym można się dowiedzieć z literatury przedmiotu [38]). Warto także zaznaczyć, że nie będą tu opisywane zagadnienia związane z adsorpcją polimerów i surfaktantów na powierzchniach ciał stałych, gdyż zagadnienie to jest dość skomplikowane, a tego typu substancje nie były wykorzystywane w pracy.

Przez **adsorpcję** rozumieć należy proces wiązania pewnej substancji (nazywanej **adsorbatem**) na powierzchni cieczy lub ciała stałego (które to określa się mianem **adsorbentu**). U podłoża wiązania adsorbatu może leżeć proces chemiczny i/lub fizyczny. W pierwszym przypadku mówimy o chemisorpcji, związanej najczęściej z zachodzącą reakcją chemiczną. Drugi proces można określać mianem fizysorpcji lub, częściej, adsorpcji fizycznej. Bardzo często zdarza się, że równolegle z procesem adsorpcji przebiega proces absorpcji. W takim wypadku można mówić o sorpcji – sytuacja taka może mieć także miejsce, gdy nie jesteśmy w stanie sprecyzować mechanizmu badanego zjawiska [39].

Na wstępie należy zaznaczyć, że wszystkie przedstawione w tym rozdziale modele procesu adsorpcji w pierwszej kolejności powstały z myślą o opisie zjawisk adsorpcji gazów (a w zasadzie gazu) na powierzchniach faz skondensowanych (głównie na ciałach stałych). Sytuacja taka jest podyktowana faktem, iż w momencie, gdy rozpatrywany jest tylko jeden składnik „przyłączający się” do powierzchni ciała stałego łatwo można zdefiniować siły, które odpowiadają za ów proces. Przede wszystkim jednak nie ma potrzeby uwzględniania oddziaływań rozpuszczalnika z powierzchnią i adsorbatem oraz nie ma konieczności

uwzględniania dysocjacji grup powierzchniowych adsorbentu. W efekcie dla gazu adsorbującego się na ciele stałym możemy w uproszczeniu zapisać, iż ilość zaadsorbowana będzie zależała głównie od ciśnienia gazu oraz od temperatury [39]. Jeżeli przez p oznaczymy ciśnienie, to w stanie równowagi prawdziwe będzie równanie:

$$a = f(p, T) \tag{2.1}$$

Jak już zaznaczono – aby opisywać równowagę w przypadku adsorpcji substancji rozpuszczonej w cieczy na powierzchni ciała stałego należy uwzględnić całą gamę innych czynników, takich jak choćby pH roztworu, dysocjacja grup powierzchniowych ciała stałego, rodzaj i moc jonowa elektrolitu a nawet sam fakt tego, czy mamy do czynienia z roztworem wodnym czy niewodnym. Należy także pamiętać, że w układzie ciecz/ciało stałe mamy także do czynienia z konkurencją cząsteczek rozpuszczalnika o miejsca adsorpcyjne – w pewnym sensie adsorpcja może więc być wówczas traktowana jako proces wymiany na powierzchni ciała stałego. Dochodzi do zmiany stężenia substancji w pobliżu powierzchni – mówiąc dokładniej, rośnie stężenie adsorbatu przy granicy faz w porównaniu do objętości roztworu. Można więc nazwać adsorpcję procesem zatężania powierzchniowego.

Nie powinno więc dziwić, że również opis termodynamiczny adsorpcji w układzie ciało stałe/roztwór jest zagadnieniem bardzo złożonym. Dość powiedzieć, że spośród głównych oddziaływań, które mogą mieć wpływ na ilość substancji zaadsorbowanej oddziaływanie adsorbent-adsorbat wcale nie musi być tym dominującym [40]. Możliwe, że proces jest napędzany nie przyciąganiem cząsteczek do powierzchni ciała stałego, ale na przykład wypychaniem tychże z objętości roztworu ze względu na ich właściwości hydrofilowo-hydrofobowe, bądź ograniczoną rozpuszczalnością w zastosowanym rozpuszczalniku. Stąd też wszelkie zaawansowane rozważania termodynamiczne również zostaną pominięte [40-42].

Warto w tym miejscu poświęcić nieco czasu dyskusji adsorpcji wielowarstwowej. W przypadku gazów takie zjawisko (to jest powstawanie wielu warstw adsorpcyjnych, czyli

adsorpcja cząsteczek adsorbatu na warstwie tych cząsteczek już związanej z powierzchnią[12]) może zachodzić stosunkowo łatwo. Jeżeli zaś chodzi o roztwory, to ze względu na obecność rozpuszczalnika przyjmuje się, że z taką sytuacją spotykamy się sporadycznie. Obecność cząsteczek rozpuszczalnika ekranuje bowiem wszelkie oddziaływania przyciągające adsorbat do powierzchni adsorbentu, co utrudnia odpowiednią organizację cząsteczek w fazie zaadsorbowanej. Mówiąc inaczej – tylko w szczególnych przypadkach struktura pierwszej warstwy zaadsorbowanej może dopuszczać (sprzyjać) przyłączaniu się kolejnej warstwy i tak dalej. Przyjmuje się, że może to mieć miejsce na przykład dla cząsteczek adsorbatu, których dotyczą oddziaływania hydrofobowe [39, 43] lub w przypadku adsorpcji polimerów anionowych, na warstwie zaadsorbowanych polimerów kationowych (i odwrotnie) [44]. W tym pierwszym przypadku cząsteczki mogą tworzyć wielowarstwy w celu odseparowania swoich hydrofobowych fragmentów od polarnego rozpuszczalnika[13]. Czynnikiem sprzyjającym wielowarstwowej organizacji warstw polimerów anionowych i kationowych jest rzecz jasna oddziaływanie typu Coulombowskiego [45]. Z oczywistych względów w przypadku adsorpcji z roztworów nie obserwuje się również histerezy adsorpcyjno-desorpcyjnej charakterystycznej dla adsorpcji gazów na porowatych ciałach stałych.

Istnieją również podobieństwa – jednym z ważniejszych, o którym należy z całą pewnością wspomnieć, pomiędzy adsorpcją z roztworów a adsorpcją z fazy gazowej jest jednak to, iż izotermy mogą wykazywać odchylenia od idealności będące konsekwencją tak zwanych **oddziaływań bocznych** (lateralnych). Są to takie oddziaływania, które występują pomiędzy cząsteczkami już zaadsorbowanymi [39, 46-47]. W dalszej części tej pracy oddziaływania cząstki zaadsorbowanej z adsorbentem będą dla odróżnienia nazywane **oddziaływaniami pionowymi**.

---

[12] Lub inną warstwą. Większość teoretycznych modeli przewidujących (dopuszczających) adsorpcję wielowarstwową (multiwarstwową) w swoich najbardziej podstawowych formach nie ma ograniczenia, jeżeli chodzi o ilość warstw; bardzo często jednak takie ograniczenia są matematycznie narzucone, aby wielkości adsorpcji otrzymane z modelu nie były sztucznie zawyżane.

[13] Oczywiście, jeśli rozpuszczalnik będzie hydrofobowy, to powstawaniu wielowarstw mogą sprzyjać oddziaływania hydrofilowe pomiędzy cząsteczkami adsorbatu. Jednak adsorpcja z rozpuszczalników niewodnych, a zwłaszcza niepolarnych, jest stosunkowo rzadko opisywana w literaturze przedmiotu.

Należy zdawać sobie sprawę ze wszystkich różnic pomiędzy procesem adsorpcji z roztworu a adsorpcją z fazy gazowej, jednak większość modeli stworzonych w oparciu o ten drugi proces można z powodzeniem stosować do opisu adsorpcji na granicy faz ciało stałe/roztwór. Zwykle niezbędne do wprowadzenia zmiany są niewielkie i ograniczają się do zamiany ciśnienia parcjalnego na stężenie równowagowe substancji[14]. Ponieważ w dalszej części tej pracy mamy do czynienia właśnie z takimi przypadkami, to we wszystkich omówionych poniżej izotermach dokonano wspomnianej zamiany ciśnienia na stężenie. O ile nie zaznaczono inaczej to wszystkie opisywane procesy spełniają szereg uniwersalnych założeń, o których wspomniano powyżej. Dodatkowo należy jednak zwrócić uwagę na kilka faktów. Po pierwsze, proces adsorpcji z roztworu należy rozpatrywać jako wymianę pomiędzy adsorbatem a rozpuszczalnikiem na powierzchni adsorbentu. Po drugie, u jego podstaw leży konkurencja wspomnianych składników o miejsca adsorpcyjne na powierzchni. Po trzecie, adsorbat nie tylko jest przyciągany ku powierzchni, ale może być także wypychany z objętości roztworu np. oddziaływaniami hydrofobowymi. Po czwarte, desorpcja cząsteczek rozpuszczalnika z powierzchni nie wpływa na skład objętości roztworu (w rzeczywistości wpływ jest tak mały, iż nie ma nawet sensu go uwzględniać[15]) [40].

Najczęściej izotermy adsorpcji z roztworów rozcieńczonych klasyfikuje się do jednej z sześciu grup, które schematycznie przedstawiono na rysunku 2.1. [48-50]. Ciekawą dygresją w tym miejscu może być wskazanie na istnienie charakterystycznej podgrupy izoterm o przebiegu schodkowym, świadczących zwykle o adsorpcji wielowarstwowej. Występują one jednak stosunkowo rzadko w przypadku adsorpcji z roztworów rozcieńczonych. Przyczyną tego jest głównie wymóg odpowiedniego uporządkowania pierwszej warstwy adsorpcyjnej, o czym wspomniano powyżej.

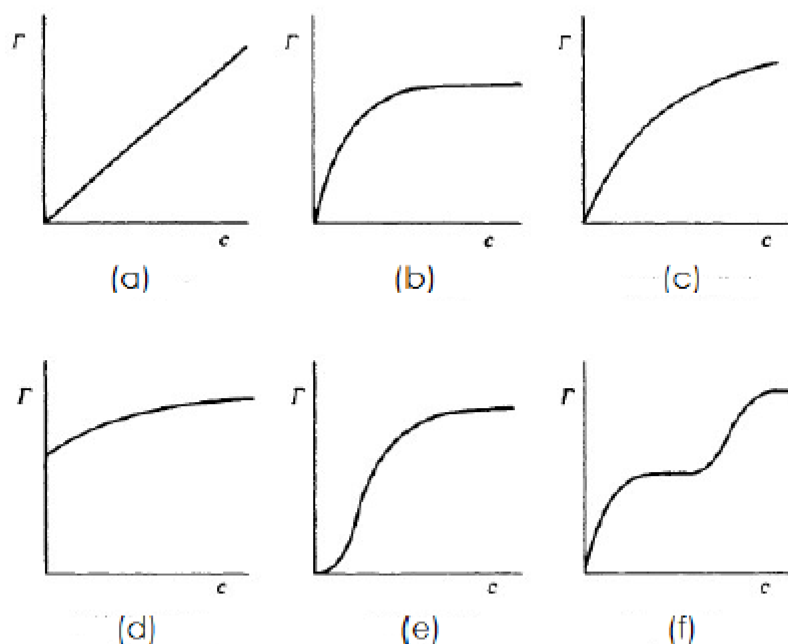
Opis równowagi adsorpcyjnej zgodny z równaniem (2.1) sprowadza się najczęściej do matematycznego wyrażenia równania izotermy adsorpcji. W rozdziale tym omówione zostaną pokrótce najprostsze izotermy adsorpcji, które można zastosować do adsorpcji z roztworów rozcieńczonych. Należy w tym miejscu jeszcze raz wyraźnie podkreślić, iż

---

[14] Nie jest to prawdą w przypadku, gdy mamy do czynienia na przykład z adsorpcją z mieszanin binarnych – wówczas należy raczej stosować oznaczenia, wzory i modele zupełnie inne niż te opisujące adsorpcję z fazy gazowej [45]. O ile więc nie zaznaczono inaczej, to stężenia w równaniach izoterm odnoszą się do przypadku roztworów rozcieńczonych.

[15] co stanowi kolejną różnicę pomiędzy adsorpcją z roztworów binarnych a adsorpcją z roztworów rozcieńczonych sprawiającą, że opis teoretyczny obu tych procesów jest różny.

zostały one opracowane głównie w oparciu o rozważania procesu adsorpcji gazów na ciałach stałych. Jednak z powodzeniem można je stosować do opisu zjawisk zachodzących w układach ciało stałe/roztwór rozcieńczony po zamianie ciśnienia na stężenie równowagowe.



Rysunek 2.1. Klasyfikacja izoterm dla adsorpcji z roztworów rozcieńczonych: (a) liniowa, (b) Langmuira, (c) Freundlicha, (d) wysokiego powinowactwa, (e) sigmoidalna, (f) o przebiegu schodkowym; [40].

Jedną z najprostszych izoterm jest liniowa **izoterma Henry'ego**, która zakłada doskonałą homogeniczność energetyczną powierzchni adsorbentu oraz brak jakichkolwiek oddziaływań poziomych pomiędzy cząsteczkami adsorbatu w warstwie zaadsorbowanej. Można wówczas zapisać:

$$\theta = K_H(T) \cdot c \qquad (2.2)$$

Obecna w tym równaniu stała oznaczona K_H jest tak zwaną stałą Henry'ego. W układach rzeczywistych w obszarze niskich stężeń każda eksperymentalna izoterma wykazuje obszar liniowości (obszar Henry'ego). Co więcej – jednym z kryteriów, stawianych przed wszystkimi izotermami adsorpcji, jest sprowadzanie się ich do izotermy Henry'ego dla niskich stężeń adsorbatu.

Wciąż często stosowanym modelem adsorpcji jest ten zaproponowany w 1916 roku przez **Langmuira** [51]. Teoria leżąca u jego podstaw jest relatywnie prosta i zakłada, że na powierzchni adsorbentu może uformować się co najwyżej monowarstwa adsorbatu silnie oddziałującego pionowo z centrami adsorpcyjnymi. Z tego sformułowania wynika, że model przewiduje adsorpcję zlokalizowaną – to znaczy na powierzchni ciała stałego występuje skończona liczba miejsc (zwanych właśnie „centrami aktywnymi"), z którymi może oddziaływać adsorbat. To oddziaływanie zaś skutkuje związaniem cząsteczki z powierzchnią, a więc adsorpcją. Przyjmuje się ponadto, iż nie występują oddziaływania pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami już zaadsorbowanymi (podobnie jak w modelu Henry'ego brak oddziaływań lateralnych). Ponadto – wszystkie centra adsorpcyjne rozważanej powierzchni są równo cenne z energetycznego punktu widzenia – mówimy, że powierzchnia jest homogeniczna energetycznie. Wówczas izoterma przyjmuje następującą postać[16]:

$$\theta = \frac{k_L(T) \cdot c}{1 + (k_L(T) \cdot c)} \tag{2.3}$$

Można łatwo pokazać, że izoterma Langmuira rzeczywiście redukuje się do izotermy Henry'ego w obszarze niskich stężeń. Wykazuje także bardzo często obserwowane eksperymentalnie stopniowe wysycenie adsorpcji dla wysokich stężeń równowagowych. Warto pamiętać o tym, że często zdarza się, iż badany układ nie spełnia wszystkich założeń modelu Langmuira, lecz pomimo tego izoterma adsorpcji przybiera właśnie taki kształt [40].

Adsorpcję na adsorbentach mikroporowatych, których powierzchnie są energetycznie niejednorodne dobrze opisuje empiryczna **izoterma Freundlicha** opisana wzorem [52]:

$$a = k_F \cdot c^{1/n} \tag{2.4}$$

gdzie n jest parametrem określającym jak bardzo niejednorodna energetycznie jest powierzchnia – im większe n, tym większa heterogeniczność powierzchni. Najpoważniejszą wadą izotermy Freundlicha jest fakt, iż nie przewiduje ona ani obszaru Henry'ego ani wypełnienia (wysycenia) monowarstwy w obszarze wysokich stężeń. Nie można więc przy

---

[16] Można ją również wyprowadzić korzystając z metod termodynamiki statystycznej, jednak wyprowadzenie to pominięto w niniejszej pracy.

jej pomocy wnioskować wiarygodnie o mechanizmach i oddziaływaniach leżących u podstaw opisywanego procesu. Pozostaje ona jednak ciągle narzędziem, które może umożliwić porównanie (na podstawie kształtu izotermy) powinowactwo adsorbatu do powierzchni. Ale tu również należy być ostrożnym. Izotermy Freundlicha często dotyczy problem tak zwanego „fałszywego dopasowania" („ograniczonej zgodności"). Jest to taka sytuacja, w której w niewielkim przedziale stężeń można zawsze dobrać parametry równania (2.4) tak, by otrzymać bardzo dobre dopasowanie do punktów eksperymentalnych. Stanowi to potencjalne źródło poważnych błędów – zwłaszcza, gdy wykorzystuje się dane z wąskiego przedziału stężeń równowagowych [53]. Ponadto izoterma Freundlicha bardzo często jest niepotrzebnie przekształcana do postaci liniowej. Dawniej postępowanie takie było uzasadnione uproszczeniem obliczeń związanych z dopasowaniem parametrów izotermy. Obecnie, co zostanie podkreślone w rozdziale 3., pożądanym jest dopasowywanie danych eksperymentalnych bezpośrednio do nieliniowych postaci modeli. W ten sposób możemy nie tylko lepiej ocenić zgodność danych eksperymentalnych z modelem, ale unikamy także niedokładności i nieprecyzyjności mogącej wynikać między innymi z transformacji błędów [54-55]. Warto także zaznaczyć, że pomimo faktu, iż izoterma jest czysto empiryczna, z czasem pojawiły się prace usiłujące teoretycznie uzasadnić jej poprawność [56].

Żaden z omówionych dotychchzas modeli nie jest jednak w stanie opisać adsorpcji wielu warstw adsorbatu na powierzchni ciała stałego. Pierwszy taki model został przedstawiony w 1938 roku przez Braunera, Emmetta i Tellera [57]. Izotermę tę określa się akronimem BET. Teoria, która leży u jej podstaw zakłada, iż pierwsza warstwa adsorbuje się w sposób opisany przez Langmuira (to znaczy spełnione są wszystkie założenia opisane przy okazji przedstawiania izotermy Langmuira). Ponadto istnieje również skończone prawdopodobieństwo zaadsorbowania się kolejnej cząsteczki adsorbatu bezpośrednio na tej już zaadsorbowanej. Oczywiście prawdopodobieństwo to jest zależne od właściwości układu i jest związane z termodynamicznymi funkcjami stanu, które ten układ opisują [39]. W oryginale model BET nie przewiduje maksymalnej ilości warstw, w których może zachodzić adsorpcja. Z tego powodu obliczone z jego pomocą ilości substancji zaadsorbowanej są zwykle zawyżone [56]. Oczywiście można wprowadzać odpowiednie poprawki do modelu, ale nie będą one w tym miejscu szerzej dyskutowane. Jak już wspomniano, zjawisko adsorpcji wielowarstwowej jest raczej charakterystyczne dla gazów i rzadko dotyczy adsorpcji na granicy faz ciało stałe/roztwór rozcieńczony. Z tego powodu

podając równanie izotermy, dla większej jasności[17], łatwiej jest stosować w nim ciśnienia (*p*) oraz ciśnienie pary nasyconej adsorbatu (p_0) niż dokonywać odpowiednich przekształceń dla stężeń:

$$\theta = \frac{1}{1 - {}^{p}/_{p_0}} \left[\frac{C_{BET} \cdot {}^{p}/_{p_0}}{1 + {}^{p}/_{p_0} \cdot (C_{BET} - 1)} \right] \tag{2.5}$$

W przypadku izoterm adsorpcji z fazy gazowej, przekształcenie izotermy do postaci liniowej łatwo pozwala obliczyć powierzchnię właściwą adsorbentu na podstawie danych eksperymentalnych[18]:

$$\frac{{}^{p}/_{p_0}}{a \cdot \left(1 - {}^{p}/_{p_0}\right)} = \frac{1}{a_{mono} \cdot C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{a_{mono} \cdot C_{BET}} \cdot {}^{p}/_{p_0} \tag{2.6}$$

gdzie w obu powyższych równaniach C_{BET} oznacza stałą termodynamiczną. Ponieważ jednak dane eksperymentalne uzyskane w ramach pomiarów do niniejszej pracy nie mają charakteru świadczącego o adsorpcji wielowarstwowej równanie BET nie będzie dalej rozpatrywane i znalazło się ono w tej części tylko dlatego, aby zaznaczyć, iż dysponujemy modelami przewidującymi adsorpcję wielowarstwową i je również można przekształcić do postaci, którą można zastosować w opisie adsorpcji z roztworów rozcieńczonych [58]

Zaproponowano także szereg izoterm uwzględniających heterogeniczność energetyczną powierzchni ciała stałego, to znaczy istnienie na jego powierzchni centrów adsorpcyjnych, które wykazują zróżnicowane powinowactwo do cząsteczek adsorbatu. W przypadku takiej sytuacji, część cząstek będzie adsorbowana silniej niż pozostałe. Wszystkie te izotermy sprowadzają się do **uogólnionej izotermy Langmuira** [59] danej następującym wzorem:

---

[17] Dużo łatwiej jest zrozumieć zachowanie izotermy ze zmianą ciśnienia w tej matematycznej postaci niż dla stężeń.

[18] Oczywiście tu również pożądane jest dopasowanie danych eksperymentalnych bezpośrednio do nieliniowej postaci izotermy. Jednak ze względów historycznych warto pamiętać o tym, iż transformacja równania do postaci liniowej była wymagana przy wyznaczaniu powierzchni właściwej na drodze adsorpcji gazu.

$$\theta = \left[\frac{(\widetilde{K} \cdot c)^n}{1 + (\widetilde{K} \cdot c)^n}\right]^{m/n} \tag{2.7}$$

$\widetilde{K}$ jest parametrem termodynamicznym, stałe *m, n* zawierają się w przedziale $0 < m, n \leq 1$ i określają heterogeniczność powierzchni; m określa zachowanie się izotermy w obszarze niskich stężeń równowagowych adsorbatu; *n* w obszarze wysokich stężeń równowagowych adsorbatu. Wartości wyższe oznaczają większą homogeniczność energetyczną powierzchni [60-61].

Jak łatwo zauważyć dla $m = n = 1$ izoterma sprowadza się do izotermy Langmuira. Jeżeli zaś $m = n \neq 1$ mamy do czynienia z tak zwaną **izotermą Langmuira-Freundlicha** [62] [63], która to jest już izotermą trójparametrową:

$$\theta = \frac{(\widetilde{K} \cdot c)^n}{1 + (\widetilde{K} \cdot c)^n} \tag{2.8}$$

Sytuacja, w której $n = 1$ sprowadza równanie (2.7) do tak zwanej **uogólnionej izotermy Freundlicha**, nazywanej też **izotermą Sipsa** [64]:

$$\theta = \left(\frac{\widetilde{K} \cdot c}{1 + \widetilde{K} \cdot c}\right)^m \tag{2.9}$$

Natomiast, gdy $m = 1$ otrzymujemy tak zwaną **izotermę Tótha** [65]:

$$\theta = \frac{\widetilde{K} \cdot c}{\left[1 + (\widetilde{K} \cdot c)^n\right]^{1/n}} \tag{2.10}$$

Poza wspomnianymi izotermami, w części eksperymentalnej uzyskane wyniki będą również dopasowywane do izotermy Jovanovica [66] danej następującym wzorem:

$$\theta = 1 - \exp(-Kc) \tag{2.11}$$

Jest ona stosunkowo rzadko wykorzystywana do opisu mechanizmu procesu adsorpcji, ale ze względu na relatywnie łatwą postać matematyczną, często rozpatruje się ją, jako jedną z możliwych przy dopasowywaniu krzywej teoretycznej do danych eksperymentalnych.

Podobnie w dalszej części tej pracy znajdą się odwołania do często stosowanej przy opisie katalizy heterogenicznej **izotermy Tiemkina (Tiomkina)**, która zakłada ciągły rozkład energii adsorpcji. Poprzez ciągły należy rozumieć nieograniczony żadną energią maksymalną ani minimalną [67]. Jest więc to model niezgody z założeniami modelu Langmuira, jednak wciąż, ze względu na przystępną postać analityczną szeroko stosowany:

$$a = A + B\log(c) \tag{2.12}$$

Gdzie *A* i *B* oznaczają pewne stałe. Jest to więc izoterma dwuparametrowa.

W dalszej części pracy wykorzystane zostaną również jako możliwe krzywe teoretyczne, izotermy **Dubinina-Raduszkiewicza** oraz **Fritza-Schlundera** [66]. Ta pierwsza w swojej podstawowej postaci ma za zadanie opisać adsorpcję gazu w mikroporach. Jednak po wprowadzeniu kilku poprawek możliwe jest uzyskanie innej postaci tej izotermy – takiej, którą można zastosować do opisu adsorpcji z roztworów rozcieńczonych:

$$\theta = \exp\left(-B\,ln^2\left(1 + {}^{1}\!/_{c}\right)\right) \tag{2.13}$$

B oznacza stałą związaną z termodynamicznymi parametrami układu. Równanie Fritza-Schlundera jest zaś równaniem, które ma aż cztery parametry wymagające optymalizacji w procesie dopasowywania danych eksperymentalnych do krzywej teoretycznej (α, β, b, d):

$$a = \frac{b \cdot c^{\alpha}}{1 + d \cdot c^{\beta}} \tag{2.14}$$

Żadna z dotychczas omówionych izoterm nie uwzględnia oddziaływań bocznych pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami. Jest to jednak czynnik w znacznym stopniu wpływający na wiele rzeczywistych procesów i pożądanym byłoby przynajmniej rozważenie izotermy uwzględniającej te oddziaływania, jako izotermy, która może opisywać dane eksperymentalne. W związku z tym w dalszej części niniejszej pracy rozważana będzie również **izoterma Fowlera-Guggenheima** [68] dana następującym wzorem:

$$\theta = \frac{K \cdot c \cdot \exp(\alpha \cdot \theta)}{1 + K \cdot c \cdot \exp(\alpha \cdot \theta)} \tag{2.15}$$

α oznacza tu parametr charakteryzujący oddziaływania boczne. Jeżeli wynosi on 0, to w prosty sposób można udowodnić, że izoterma Fowlera-Guggenheima redukuje się do izotermy Langmuira danej równaniem (2.3). Oddziaływania boczne zostały wprowadzone do równania przy wykorzystaniu przybliżenia średniego pola[19], to znaczy zakładając oddziaływanie rozpatrywanej cząsteczki sumarycznie z całym otoczeniem, a nie indywidualnie ze wszystkimi jego składnikami.

W części eksperymentalnej niniejszej pracy rozważano także **izotermę Radke-Prausnitz'a** [69] daną następującym wzorem:

$$\theta = \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c^m} \qquad (2.16)$$

gdzie *m* jest stałą.

Oczywiście żadna z opisanych izoterm nie jest doskonała ani uniwersalna. Teoretycznie „kompleksowe" uwzględnienie heterogeniczności energetycznej powierzchni oraz mechanizmów biorących udział w adsorpcji jest możliwe z wykorzystaniem tak zwanego ogólnego, całkowego równania adsorpcji [70-71]:

$$\theta_T(c) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \chi(E) \cdot \theta_L(c, E)\, dE \qquad (2.17)$$

$\theta_T(c)$ oznacza w tym równaniu poszukiwaną globalną postać izotermy adsorpcji, $\chi(E)$ to rozkład energii adsorpcji dla centrów adsorpcyjnych na powierzchni ciała stałego, $\theta_L(c, E)$ to tak zwana izoterma lokalna, dla której wielkość adsorpcji silnie zależy od temperatury[20]. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że jako izotermę lokalną można stosować praktycznie każdą z wcześniej wspomnianych izoterm adsorpcji. W ten sposób stosując modele stworzone dla prostych układów homogenicznych można praktycznie dowolnie uwzględniać wszelkie możliwe zjawiska i efekty występujące w rzeczywistych układach adsorpcyjnych. Jeżeli jednak planowane jest uwzględnienie oddziaływań bocznych należy wziąć pod uwagę nie tylko rozkład energii adsorpcji, ale także ich geometryczny rozkład na

---

[19] ang. *Mean field approximation*
[20] Rozkład energii adsorpcji również może nieznacznie zmieniać się wraz z temperaturą

powierzchni – a więc ważne jest poznanie topografii powierzchni (a przynajmniej założenie konkretnej topografii energetycznej powierzchni).

Na koniec należy wspomnieć, iż generalnie możliwe jest także występowanie na izotermach lokalnych maksimów. Stanowi to zwykle dowód na bardziej złożony mechanizm adsorpcji w danym układzie. Może to na przykład świadczyć o micellizacji bądź o formowaniu nowej fazy w roztworze. Takie maksima mogą być również obserwowane w przypadku zanieczyszczonych układów. Nie wolno w żadnym wypadku uważać takiego zachowania za przejaw rzeczywistego spadku klasycznej adsorpcji" wraz ze wzrostem równowagowego stężenia adsorbatu. Takie zjawisko jest termodynamicznie niemożliwe. Wymagałoby bowiem, aby potencjał chemiczny spadał wraz ze wzrostem stężenia i żaden z modeli adsorpcji nie przewiduje takiego zachowania.

Rozdział 3.

Wpływ pola magnetycznego na wybrane procesy fizykochemiczne

Zdolność pola magnetycznego do oddziaływania na materię nie podlega dyskusji, dlatego też zjawiska takie stały się przedmiotem zainteresowania naukowców, w tym i chemików. Zjawisko to wynika z wielu rozmaitych przyczyn. Przykładami mogą być chociażby: zastosowanie jądrowego rezonansu magnetycznego do badania struktury cząsteczek organicznych [9]. W tym wypadku wykorzystuje się bardzo silne pola magnetyczne – dużo silniejsze niż te, które mogą być wygenerowane przez magnesy stałe. Wiele miejsca poświęca się także magnetycznemu oczyszczaniu wody [72]. Coraz intensywniej badane są również fizykochemiczne właściwości układów, które same z siebie są magnetyczne (należy przez to rozumieć: ferromagnetyczne lub paramagnetyczne). Mowa tu między innymi o ferrofluidach [73-74] czy chociażby cząstkach typu *core-shell* z ferromagnetycznym rdzeniem [75]. W ciągu ostatnich 30 lat jednak znacząco wzrosła liczba prac dotyczących wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na zachowania i właściwości układów, w których żaden ze składników nie jest makroskopowo magnetyczny. Bardzo często można w takich wypadkach trafić na sprzeczne wnioski z prac różnych grup badawczych. Dobry przykład może stanowić tu wytrącanie węglanu wapnia w polu magnetycznym – można spotkać się z dowodami zarówno na wpływ jak i brak wpływu na wydajność wytrącania, kinetykę wytrącania oraz na formę krystalograficzną otrzymanego produktu. Taka sytuacja sprawia, że wiele z potencjalnych ciekawych odkryć jest przez wielu naukowców uważanych za wątpliwe. Jednym z oczywistych wytłumaczeń takiego stanu rzeczy może być niejednoznaczność określenia „w zewnętrznym polu magnetycznym”. Po lekturze kilku prac można stwierdzić, iż generalnie w tej kwestii istnieje uzasadnione podejrzenie, że prace dające sprzeczne wyniki w rzeczywistości badały procesy zachodzące nie tylko w nieidentycznych polach magnetycznych, ale także ekspozycja badanego układu na pole była różna. Ta różnica może zaś być tym czynnikiem, który jest odpowiedzialny za zaobserwowane różne zachowania.

3.1. Sposób ekspozycji układu na pole magnetyczne

Jak już pokazano w rozdziale 1. bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na oddziaływanie materiałów z polem magnetycznym są nie tylko ich właściwości fizyczne, ale także, co oczywiste, parametry pola magnetycznego. Co więcej – bardzo ważnym jest też sposób wystawiania układu na działanie pola magnetycznego. Biorąc to pod uwagę można zaproponować szereg klasyfikacji, uwzględniających różne czynniki, które umożliwiłby dosyć spójne opisywanie badanych układów, a przez to również stwarzałyby okazję na miarodajne i rzetelne porównywanie wyników prac publikowanych przez różne grupy badawcze. Trzeba jednak w tym miejscu nadmienić, iż zaproponowane poniżej podziały nie zostały nigdy wcześniej opisane i z całą pewnością, w miarę jak przybywać będzie nowych prac, klasyfikacja wymagała będzie aktualizacji [4].

Pierwszy czynnik godny rozpatrzenia to **moment, w którym badany układ został wystawiony na działanie pola magnetycznego**. W większości przypadków można wyraźnie wskazać początek badanego procesu i jego koniec. Jeżeli chodzi o wytrącanie węglanu wapnia może to być kolejno – zmieszanie roztworu chlorku wapnia i węglanu sodu oraz oddzielenie osadu od roztworu na skutek filtracji. W przypadku adsorpcji – pierwszy kontakt adsorbentu i adsorbatu oraz doprowadzenie układu do równowagi (lub pobranie próbki roztworu celem pomiaru stężenia adsorbatu). Biorąc pod uwagę oddziaływanie pola magnetycznego na układ może mieć ono charakter [7, 76-85]:

a. wstępnej ekspozycji (*pre-treatment*) – gdy składniki badanego układu są wystawione na działanie pola magnetycznego wyłącznie przed rozpoczęciem badanego procesu (zwykle jest to równoznaczne z tym, że składniki układu są wystawiane na działanie pola magnetycznego osobno przed zmieszaniem);
b. pełnej ekspozycji *in situ* – gdy pole magnetyczne oddziałuje na układ przez cały czas trwania badanego procesu;
c. ekspozycji okresowej (odcinkowej) – dotyczy sytuacji, w której badany układ znajduje się w zewnętrznym polu magnetycznym przez czas krótszy niż całkowity czas trwania badanego procesu (na przykład w momencie, gdy roztwór, w którym zachodzi wytrącanie węglanu wapnia jest wprowadzany w obszar pola magnetycznego dopiero w 10 minut po zainicjowaniu procesu);
d. post-ekspozycji – gdy pole magnetyczne zostaje wprowadzone dopiero po zakończeniu badanego procesu (jak choćby suszenie wytrąconego węglanu wapnia

w polu magnetycznym czy też wystawienie układu adsorpcyjnego na działanie pola magnetycznego po osiągnięciu równowagi termodynamicznej).

Co oczywiste – nic nie stoi na przeszkodzie, aby czas wystawienia na działanie pola magnetycznego był kombinacją kilku punktów z powyższej listy – w literaturze można spotkać opisy zjawisk badanych w polu magnetycznym aplikowanym na drodze wstępnej ekspozycji i pełnej ekspozycji *in-situ* jednocześnie. Warto w tym miejscu jeszcze zaznaczyć, iż w przypadku wstępnej ekspozycji nie jest koniecznym, aby cały badany układ był wystawiony na działanie pola magnetycznego. Ze względu na to, **jaka część układu znajdowała się w polu magnetycznym** można wyróżnić [86-88]:

a. ekspozycję kompleksową – czyli taką, w której wszystkie składniki badanego układu miały możliwość oddziaływać z zewnętrznym polem magnetycznym;
b. ekspozycję selektywną – gdy tylko część składników badanego układu była wystawiona na działanie pola magnetycznego (tak jak wspomniano może mieć to miejsce tylko w wypadku ekspozycji wstępnej, w przypadku badań nad wytrącaniem węglanu wapnia możliwe jest „magnesowanie”[21] tylko jednego roztworu).

Biorąc pod uwagę, **jak układ zostaje wystawiony na działanie pola magnetycznego** powinniśmy rozróżniać [89-93]:

a. ekspozycję statyczną – w której układ nie porusza się względem pola magnetycznego (najczęściej jest ona realizowana przez wystawienie naczynia, w którym zachodzi badany proces na działanie magnesu stałego);
b. ekspozycję dynamiczną – w przypadku, której badany układ przemieszcza się względem pola magnetycznego; możemy ją dalej podzielić na ekspozycję dynamiczną:
    i. z mieszaniem/wytrząsaniem
    ii. w warunkach przepływu (najczęściej dotyczy sytuacji, gdy roztwór jest przepompowywany przez rurki znajdujące się w polu magnetycznym).

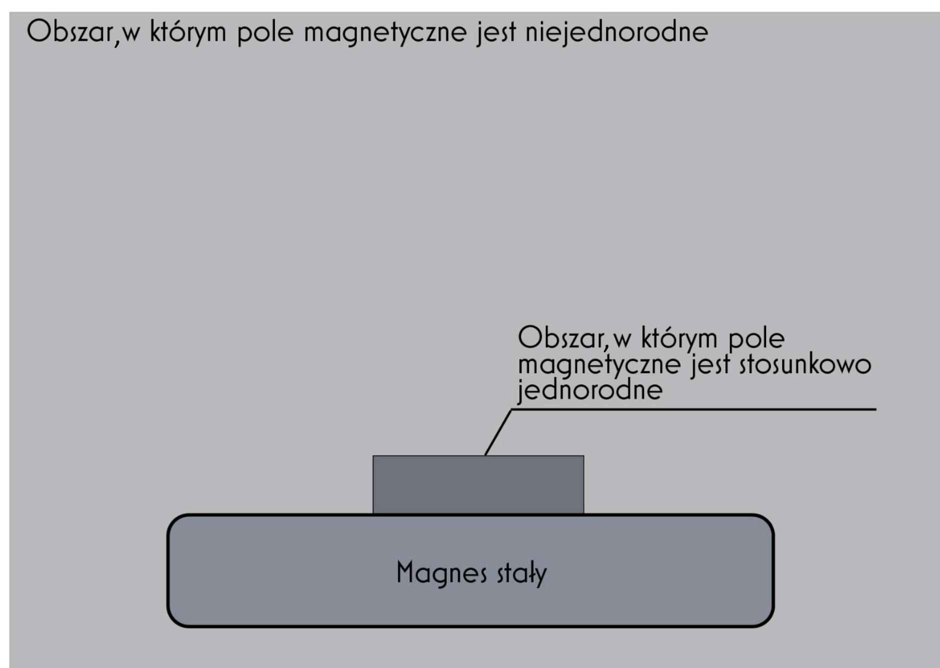
[21] Nie jest to określenie do końca poprawne z fizycznego punktu widzenia, jednak często w przypadku wystawiania substancji na działanie pola magnetycznego w tego typu badaniach stosuje się pojęcia: magnesowanie lub magnetyzowanie. Należy jednak zdawać sobie sprawę z pewnej umowności takiego określenia.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że z wielu badań wynika, iż wpływ na wyniki eksperymentu przeprowadzonego w warunkach przepływu może mieć także to, czy przepływ ma charakter turbulentny czy laminarny.

Jest oczywistym, że samo pole magnetyczne również wymaga scharakteryzowania. Poza określeniem jakie są jego fizyczne parametry, o których mowa w rozdziale 1. najogólniej możemy wyróżnić [4, 79]:

a. stałe pole magnetyczne (wytwarzane przez magnes stały lub elektromagnes);
b. zmienne pole magnetyczne (najczęściej generowane przez elektromagnesy).

Oczywiście zastosowanie się do powyższych klasyfikacji nie daje pełnego opisu pola magnetycznego. Niezaniedbywalny wpływ może mieć chociażby jednorodność pola magnetycznego – ten sam magnes może być źródłem silnie jednorodnego i niejednorodnego pola magnetycznego, (co przedstawiono na rysunku 3.1). Na niewielkiej powierzchni i wysokości blisko geometrycznego środka magnesu mamy do czynienia z tą pierwszą sytuacją. Jeżeli badany układ zajmuje większą objętość mamy do czynienia z polem silnie niejednorodnym, które trudno liczbowo opisać.



Rysunek 3.1. Jednorodność pola magnetycznego generowanego przez magnesy stałe – silnie zależy od objętości rozpatrywanej przestrzeni i orientacji w przestrzeni względem magnesu.

Warto w tym miejscu poruszyć jeszcze jedną ważną kwestię. W pracach publikowanych przez grupy badawcze z całego świata bardzo często zachowanie i właściwości układów wystawionych na działanie pola magnetycznego porównuje się do układu odniesienia, który na to pole nie był wystawiony. Wbrew często przytaczanym opisom nie są to układy „bez pola magnetycznego”[22] – wszystkie zjawiska zachodzące na naszej planecie zachodzą w rzeczywistości w ziemskim polu magnetycznym, które w dalszej części pracy będzie oznaczane, jako GMF od angielskiego *geomagnetic field*.

3.2. Wpływ pola magnetycznego na właściwości fizykochemiczne wody

Podstawowym składnikiem wielu badanych układów chemicznych jest woda, stąd w pierwszej kolejności nieco miejsca należy poświęcić wynikom badań nad wpływem pola magnetycznego na tę substancję. W dalszej części tego rozdziału przedstawione zostaną najciekawsze wnioski z prac naukowych opublikowanych na przestrzeni ostatnich trzech dekad. Na wstępie zaznaczyć jednak trzeba, że w wielu z tych prac już sami autorzy zaznaczali, że wyniki wymagają potwierdzenia przez inne grupy badawcze, co nie zawsze miało miejsce [94]. Z tego względu wykluczono z dalszego przeglądu prace, których jakość może budzić wątpliwości (na przykład ze względu na niepełną analizę niepewności pomiarowych, co wiąże się z niewyznaczeniem przedziałów ufności oraz stopnia istotności zaobserwowanych różnic).

Otsuka i Ozeki [95] przeprowadzili badania wpływu siły pola magnetycznego oraz sposobu wystawienia układu na działanie pola magnetycznego na wartość kątów zwilżania powierzchni miedzi i platyny przez wodę. W tej samej pracy opisany został również wpływ tlenu rozpuszczonego w wodzie lub znajdującego się w gazowej części badanego układu na efekty działania pola magnetycznego. Okazało się, iż pole magnetyczne zmienia właściwości wody[23]. Efekt ten jest silniejszy, gdy ekspozycja ma charakter dynamiczny (zmniejszenie kąta zwilżania o 9 stopni) – statyczna ekspozycja prowadzi do zmniejszenia kąta zwilżania o 2 stopnie. Co ciekawe – obecność tlenu jest niezbędna dla zaistnienia zmian. To spostrzeżenie zostało potwierdzone pomiarami woltamperometrii cyklicznej. Wynika

---

[22] Nazywane często błędnie „no magnetic field”
[23] W pracy używa się do opisu tej wody pojęcia „woda magnetycznie zmieniona".

z nich, że pole magnetyczne wpływa na potencjał elektrolityczny wody najprawdopodobniej ze względu na wystąpienie nadpotencjału tlenu w reakcji anodowej. Badacze sugerują, że jest to konsekwencja wytworzenia specyficznej struktury wewnętrznej wody. Wzmocnieniu ulegają wiązania wodorowe pomiędzy dipolami wody (wynika to z analizy widm Ramana będących przedmiotem osobnej publikacji [96]). Ostatecznie zaproponowano wyjaśnienie zakładające powstawanie paraklatratowych hydratów tlenu w wodzie pod wpływem pola magnetycznego. Mieszanie cieczy zwiększa ilość rozpuszczonego tlenu, co dodatkowo przemawia za poprawnością wysuniętej hipotezy.

W związku z tym można stwierdzić, iż ekspozycja układu na działanie pola magnetycznego generowanego przez magnes stały nie tylko zmienia właściwości wody (w tym wypadku kąty zwilżania), ale zmiana taka charakteryzuje się czymś, co w literaturze nazywa się **magnetycznym efektem pamięci**[24] [76, 93, 97]. Jest to zjawisko opisywane również w przypadku innych właściwości wody oraz takie, którego cechy są zauważalne w złożonych procesach [98]. Można w uproszczeniu powiedzieć, że bardzo często, jeżeli obserwuje się zmianę właściwości układu po wystawieniu na działanie pola magnetycznego te zmiany utrzymują się po usunięciu tego pola magnetyzującego i dopiero po pewnym czasie stopniowo zanikają. W przypadku omawianej pracy Otsuki i Ozekiego [96] ten powrót do stanu wyjściowego następował w około godzinę po usunięciu pola magnetycznego. Czas ów można było skrócić zwiększając temperaturę powyżej 320 K, dodając do układu etanol lub wystawiając go na działanie ultradźwięków. W każdym z tych przypadków efekt magnetycznej pamięci zanikał natychmiast.

W innej pracy ci sami badacze podjęli próbę poznania mechanizmu zaobserwowanych zmian przeprowadzając dokładne pomiary widm Ramana i widm w podczerwieni wody, która była magnetyzowana w silnych polach magnetycznych w obecności powietrza atmosferycznego pod normalnym ciśnieniem, tlenu pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w próżni. W przypadku wody wystawionej na działanie pola magnetycznego występują nowe pasma na widmach Ramana. Ponadto wzmocnieniu ulegają wszystkie pasma charakterystyczne dla „nienamagnetyzowanej” wody. Badacze przypisują je nadtonom kombinacji zginania i rozciągania cząsteczek wody, które oddziałują ze sobą za pośrednictwem wiązań wodorowych. Dużo mniej wyraźne różnice widać w przypadku

---

[24] W oryginale: *„magnetic memory effect”.*

widm w podczerwieni. Po wystawieniu na działanie pola na widmie pojawia się dublet pików. Analiza tego, jak ów dublet „wygląda” w polach o różnej sile oraz w układach magnesowanych w różnych warunkach, pozwala stwierdzić, że opisywana przez autorów pracy „magnetyczna zmiana” wody jest tym silniejsza im silniejsze pole magnetyczne i im więcej tlenu jest w wodzie rozpuszczonego. W efekcie postawiono hipotezę tłumaczącą wszystkie zamiany zaobserwowane i opisane w dwóch omówionych pracach (zakładając, że nie jest to efekt zanieczyszczenia substancją posiadającą w swojej strukturze wiązania C-H, co również mogłoby tłumaczyć obserwowane zmiany). Hipoteza ta przyjmuje, że działanie pola magnetycznego powoduje powstawanie w wodzie struktur, które można określić mianem paraklatratów tlenu – rozpuszczony tlen jest stabilizowany przez uporządkowaną strukturę złożoną z cząsteczek wody, które są ze sobą związane silniejszymi wiązaniami wodorowymi niż w układzie odniesienia (polu geomagnetycznym). Hipoteza ta tłumaczy również, dlaczego działanie ultradźwięków natychmiast znosi efekt działania pola magnetycznego. Podobnie powstawaniu tego typu struktur przeciwdziałać będą ruchy termiczne (a więc i ogrzewanie próbki). Dodatek substancji zdolnej do tworzenia wiązań wodorowych (metanol/etanol) również może działać, jako czynnik zaburzający proponowany mechanizm powstawania zmian w strukturze wody w polu magnetycznym. Kluczowe mogą być wiązania pomiędzy cząsteczkami wody – wprowadzenie dodatkowego składnika może nie tylko trwale uniemożliwiać powstawanie odpowiednich paraklatratów tlenu, ale także niszczyć już raz utworzoną strukturę. W literaturze można także znaleźć prace teoretyczne, symulujące zachowanie dipoli wody w polu magnetycznym. One również przemawiają za poprawnością opisanego mechanizmu, gdyż wynika z nich, iż wiązania wodorowe mogą zostać wzmocnione w silnym polu magnetycznym [99-100].

Kolejną ważną publikacją jest praca opublikowana w 1996 roku przez grupę badawczą, na której czele stał Higashitani [5]. Publikacja ta jest jedną z całej serii prac autorstwa tego zespołu [76-78, 97]. Opisany jest w niej eksperyment polegający na wprowadzeniu do wody organicznych „próbników”, które były zdolne do fluorescencji. Wiadomo, że intensywność fluorescencji zależy między innymi od sposobu ich oddziaływania z cząsteczkami wody (a więc od hydratacji, ale także od tego jak dipole wody oddziałują między sobą). Następnie roztwór wystawiano na działanie silnego pola magnetycznego, koncentrując się głównie na aspekcie kinetycznym obserwowanych zmian – badano jak szybko te zmiany powstają, jak długo się utrzymują po usunięciu pola oraz w jakim tempie zanikają. Podstawową obserwacją było zwiększenie intensywności

fluorescencji roztworu magnetyzowanego. Maksymalna zmiana była osiągana po około 30-40 minutach stopniowego wzrostu. Zaobserwowano więc osiąganie stanu równowagi (lub, co bardziej prawdopodobne quasi-równowagi). Również w omawianej pracy potwierdzono istnienie efektu pamięci. Tym razem jednak „magnetyczne zmiany" utrzymywały się nawet przez 6-7 godzin, stopień odchylenia od wartości wyjściowej był tym bardziej znaczący im niższa była temperatura. Fluorescencja zaczynała spadać (można by powiedzieć – wracać do normy) już w kilka minut po usunięciu próbki z obszaru silnego pola magnetycznego. Skutki działania pola magnetycznego zanikały natychmiast po podgrzaniu, ultrasonifikacji oraz dodaniu do próbki etanolu, co jest spójne z wynikami prezentowanymi przez Otsukę i Ozekiego, a także zostało zauważone przez inne grupy badawcze [101].

Hosoda wraz ze współpracownikami opublikowali pracę omawiającą wpływ silnego pola magnetycznego na współczynniki załamania światła dla wody, roztworów elektrolitów, a także heksanu [102]. Zaobserwowali oni tylko nieznaczne zmiany – przekraczające jednak niepewności pomiarowe – w każdym przypadku z pomiarów wynikał liniowy trend zmian współczynnika załamania światła wraz ze wzrostem siły pola magnetycznego. Rósł on dla wody oraz roztworów elektrolitów, których stężenie nie przekraczało 0,5 mola/dm^3. Odwrotny (malejący) trend zaobserwowano dla roztworów bardziej stężonych – w tym wypadku takich, których stężenie przekraczało 5 moli/dm^3. Co ciekawe – żadnych zmian nie zaobserwowano w przypadku heksanu. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że nie jest to jedyna praca eksperymentalna, która sugeruje, że w układach, w których nie ma jonów ani dipoli nie obserwuje się żadnych łatwo mierzalnych zmian po wystawieniu tych układów na działanie pola magnetycznego [4, 102-106]. Można postulować, że **obecność naładowanych cząstek, wliczając w to dipole jest kluczowa dla wystąpienia mierzalnych efektów działania pola magnetycznego**.

Nie jest to jednak powszechnie akceptowane stwierdzenie i wciąż niezbędne są dalsze badania nad wpływem pola magnetycznego na właściwości fizykochemiczne prostych układów (również niewodnych).

Pojedyncze prace donoszą na przykład o wpływie pola magnetycznego na właściwości fizykochemiczne frakcji ropy naftowej [106-107]. W tych pracach nie określono jednak tego, czy eliminacja naturalnie występujących zanieczyszczeń (w postaci emulsji wody i soli mineralnych) wpływa na wystąpienie efektu magnetycznego. Jedna

z przedstawionych w pracy hipotez dotyczy właśnie kwestii stabilności emulsji w badanym układzie.

Przeprowadzano także badania wpływu pola magnetycznego na temperaturę przejść fazowych wody. Udowodniono, że, jeżeli chodzi o temperaturę topnienia/krzepnięcia pole magnetyczne nieznaczne stabilizuje fazę stałą [108]. Badania nad szybkością parowania wody sugerują zaś, że parowanie jest szybsze w zewnętrznym polu magnetycznym [109]. Może mieć to związek zarówno z występowaniem w strukturze wody wspomnianych wcześniej paraklatratów tlenu, jak również może być pochodną zmiany kątów zwilżania powierzchni ciał stałych, co wpływa bezpośrednio na powierzchnię kontaktu pomiędzy fazami oraz rodzaj formującego się menisku (zwłaszcza w przypadku zjawisk zachodzących w kapilarach). Do podobnych wniosków doszli w swoich pracach Hołysz, Szcześ i Chibowski [60-61, 110-111] badając wpływ pola magnetycznego na przewodnictwo elektryczne wody i roztworów elektrolitów. W przypadku czystej wody pole magnetyczne nieznacznie zwiększa przewodnictwo. Wyraźny jest też trwający kilkadziesiąt minut efekt pamięci. Warto w tym miejscu wspomnieć, że w jednej z prac [111] udowodniono związek skali zmian przewodnictwa roztworu elektrolitu w zależności od rodzaju kationu oraz od tego, jaka jest grubość jego warstewki hydratacyjnej (a więc i od funkcji termodynamicznych hydratacji). Trzeba tu jednak zaznaczyć, iż nie można jednoznacznie stwierdzić, czy hydratacja jonów zostaje zaburzona przez pole magnetyczne – możliwe, że wartości entalpii i energii swobodnej Gibbsa zmieniają się pod wpływem pola magnetycznego bez zauważalnych zmian w grubości warstewki hydratacyjnej. Mechanizmy próbujące tłumaczyć wpływ pola magnetycznego na wodę i roztwory wodne zostaną przedstawione i szerzej przedyskutowane w rozdziale 3.3.

Jak widać kwestia omówienia wszystkich badań nad wpływem pola magnetycznego na układy chemiczne i fizykochemiczne jest bardzo złożona i bez problemu mogłaby zająć kilkadziesiąt kolejnych stron tej pracy. W związku z tym w dalszej części rozdziału pokrótce podsumowane zostaną wyłącznie badania dotyczące wytrącania węglanu wapnia w polu magnetycznym i adsorpcji w polu magnetycznym. To pierwsze zjawisko jest prawdopodobnie najczęściej badane, jeżeli chodzi o wpływ pola magnetycznego i potencjalnie przez to najlepiej udokumentowane i poznane. Ponadto w części eksperymentalnej niniejszej pracy przebadano kinetykę tego procesu. Wzrost kryształów można traktować, bowiem jako proces zachodzący na granicy faz i dzięki tego typu badaniom postawić hipotezę dotyczącą tego, czy obserwowanie zmian równowagowych

parametrów układu wiąże się z nieznaczną zmianą stałych równowag procesów składowych (dyfuzja, hydratacja, dysocjacja, etc.), czy też jest pokłosiem bardziej drastycznego zaburzenia mechanizmu zachodzącego procesu (np. powstawanie zupełnie innej formy krystalograficznej substancji).

3.3. Wpływ pola magnetycznego na krystalizację węglanu wapnia

W wielu instalacjach przemysłowych bardzo dużym problemem jest powstawanie węglanu wapnia na wewnętrznych powierzchniach rur i kotłów. W efekcie zmianie ulegają zoptymalizowane warunki, w jakich dana aparatura ma pracować. To zaś wpływa wymiernie nie tylko na wydajność procesu, ale także bezpieczeństwo jego przeprowadzania (choćby ze względu na zaburzenie transportu ciepła przez warstwę węglanu wapnia). Nic więc dziwnego, że od dawna prowadzone są intensywne prace naukowe, które mają na celu opracowanie możliwie nieinwazyjnych i tanich rozwiązań mogących przeciwdziałać wytrącaniu węglanu wapnia. Jednym ze zbadanych potencjalnych rozwiązań było wystawienie układu na działanie pola magnetycznego – w tym podrozdziale pokrótce zostaną omówione kluczowe odkrycia na tym polu badań.

I tak Higashitani wraz ze współpracownikami [77] pokazał, że statyczne pole magnetyczne wymiernie wpływa na szybkość nukleacji, co przyspiesza wzrost kryształów węglanu wapnia. W badaniu tym, podobnie jak wielu innych proces wytrącania został zainicjowany poprzez zmieszanie ze sobą dwóch roztworów – węglanu sodu i chlorku wapnia. W tej samej pracy opisano także, że w porównaniu do układu odniesienia osad otrzymany w polu magnetycznym zawierał więcej aragonitu, który jest, moglibyśmy powiedzieć, bardziej pożądany w kontekście problemów przemysłowych związanych z powstawaniem kamienia w instalacjach przemysłowych. Dużo słabiej przylega on bowiem do powierzchni ciał stałych, przez co może być potencjalnie bezinwazyjnie usuwany z instalacji. Kiedy badacze prowadzili wybiórczą magnetyzację – to znaczy przed procesem wystawiali na działanie pola magnetycznego tylko jeden z roztworów, zauważyli nie tylko opisany w poprzednim podrozdziale „efekt pamięci” (trwający nawet do 6 dni!), ale także pewne wysycenie efektu – po pewnym czasie dłuższa ekspozycja na pole magnetyczne nie przekładała się na większe zmiany właściwości układu.

Podobne badania przeprowadzone w kolejnych latach [79-90] pokazały, że efekt rzeczywiście może być odtworzony oraz, że ważnym czynnikiem wpływającym na to jak duży efekt uzyskano był rodzaj „urządzenia magnetyzującego”, geometria pola magnetycznego oraz sposób ekspozycji na to pole. Można również spotkać się z pracami wykazującymi brak jakiegokolwiek efektu. Takie sprzeczne wnioski mogą być związane z nieprecyzyjnością określenia „w polu magnetycznym”, które używane jest ciągle w pracach naukowych. Tan sam układ może zachowywać się inaczej w polu magnetycznym, jeżeli to pole jest inne (np. co do siły), oraz jeżeli sposób magnetyzacji jest inny. Zagadnienie to szerzej przedyskutowano w rozdziale 3.1. niniejszej pracy.

W ciągu ostatnich 20 lat ukazały się także prace, wykazujące wpływ pola magnetycznego na potencjał dzeta, szybkość koagulacji oraz dyfuzję w układach koloidalnych (a więc i potencjalnie również w układzie, w którym zachodzi wytrącanie ciała stałego z roztworu) [85, 112]. Ważnym, w kontekście omawianego zjawiska, jest również to, iż eksperymentalnie udowodniono wpływ pola magnetycznego na szybkość parowania wody. Można, więc sformułować ogólny wniosek, iż ekspozycja układu na pole magnetyczne wpływa na równowagę pomiędzy fazami.

Pole magnetyczne wpływa również na przewodnictwo roztworów [111] – na przykład zwiększając przewodnictwo wody. W przypadku roztworów elektrolitów efekt działania pola magnetycznego silnie zależy od rodzaju jonów, które znajdują się w roztworze. Prace Chibowskiego i współpracowników [79] wykazały zmniejszenie adhezji świeżo wytrąconego węglanu wapnia do różnych powierzchni ciał stałych, co jest spójne ze wspomnianym już wpływem pola magnetycznego na formę krystalograficzną wytrąconego węglanu wapnia. Część badaczy sugeruje, że wystawienie układu na działanie pola magnetycznego sprawia, że zachodzące w nim wytrącanie przebiega w sposób bardziej homogeniczny [90].

Według Lundagera Madsena, który w wielu swoich pracach badał procesy krystalizacji i wytrącania szerokiej gamy nieorganicznych soli [2, 113-114], pole magnetyczne w mierzalny sposób wpływa na te procesy tylko w wypadku związków diamagnetycznych jonów metali w roztworach anionów słabych kwasów. Warto w tym miejscu podkreślić, że węglan wapnia jest właśnie solą diamagnetycznego kationu i anionu słabego kwasu, w związku z tym należy się spodziewać wpływu pola magnetycznego na wytrącanie i krystalizację tego związku. Wracając jednak do ogólnych wniosków

postawionych przez Lundagera Madsena, można przyjąć, że mechanizm, który tłumaczyłby oddziaływanie pola magnetycznego, opiera się o przeniesienie protonu (jonu wodorowego) z wody do soli [113]. Pole magnetyczne oddziałuje ze spinem protonu w zauważalny sposób wpływając na czas jego relaksacji. Badania te poparte ponadto stosownymi obliczeniami, wyjaśniają również, dlaczego w ogromnej większości prac, porównujących wpływ pola magnetycznego na układy ze zwykłą i ciężką wodą, pole magnetyczne nie wpływa na układy, w których znajduje się deuter zamiast protu. Co więcej – zmiana czasu relaksacji protonu każe zakładać, iż pole magnetyczne może wpływać na kinetykę procesu wytrącania węglanu wapnia. To zagadnienie zostało zbadane w ramach eksperymentu opisanego i zinterpretowanego w dalszej części niniejszej pracy.

Alternatywne wyjaśnienie zostało zaproponowane przez Higashitaniego i jego współpracowników [77-78], którzy postulowali, iż eksperymentalnie obserwowane zmiany są konsekwencją zaburzeń w obrębie podwójnej warstwy elektrycznej. W szczególności wskazują oni na zmianę organizacji dipoli wody w warstwie hydratacyjnej jonów obecnych w roztworze. Oczywiście wyjaśnienie takie nie wyklucza tego zaproponowanego przez Lundagera Madsena[25], jest jednak w pewien sposób bardziej użyteczne. Przy jego pomocy można bowiem wyjaśnić różnice w zachowaniu się różnych jonów obecnych w roztworze wystawionym na działanie pola magnetycznego.

Teoretyczne modele opierające się o mechanikę kwantową są w stanie zaproponować także wyjaśnienie efektu pamięci [115-116]. Niektóre uzyskane wyniki eksperymentalne mogą stanowić potwierdzenie prawdziwości przyjętych mechanizmów zgodnie, z którymi energia pola magnetycznego może być „zmagazynowana" w istniejących koherentnie molekularnych rotorach składających się z cząsteczek wody [117]. Zaburzenie tej spójnej struktury przy pomocy ultradźwięków lub na skutek podwyższenia temperatury, (o czym wspominano w rozdziale 2.2) będzie znosiło tego typu efekt. Jednocześnie w ten sposób można tłumaczyć „wysycenie" działania pola magnetycznego – im dłuższa jest ekspozycja na pole tym mniej cząsteczek wody nie znajduje się we wspomnianym stanie koherentnym.

[25] Choć bardzo długo w środowisku badającym wpływ pola magnetycznego na wytrącanie węglanu wapnia panowało przekonanie graniczące z pewnością, iż oba mechanizmy wzajemnie się wykluczają. Ostatecznie zostały one w pewnym sensie pogodzone dzięki wynikom prac zespołu Chibowskiego i współpracowników [6, 110-111], którzy udowodnili, iż oba mechanizmy są wzajemnie komplementarne.

W efekcie spada liczba cząsteczek dołączających do tego stanu z czasem do momentu, w którym niemal wszystkie się w nim znajdują. Dlatego skala efektu magnetycznego rośnie coraz wolniej wraz z czasem ekspozycji na pole magnetyczne. Dzieje się tak do momentu, w którym dodatkowy czas (niezależnie jak długi) spędzony w polu magnetycznym przestaje zmieniać właściwości fizykochemiczne układu. To kwantowo-mechaniczne wyjaśnienie prowadzi do kolejnego ciekawego wniosku – opisana zmiana wpływa również na termodynamikę procesów zachodzących w układach wystawionych na działanie pola magnetycznego. To również wydaje się być spójne ze wspomnianymi już obserwacjami eksperymentalnymi poczynionymi przez Higashitaniego, który zauważył znaczący wpływ pola magnetycznego na szybkość nukleacji w czasie wytrącania węglanu wapnia.

Podsumowując, wpływ pola magnetycznego na wytrącanie węglanu wapnia został udowodniony w wielu pracach eksperymentalnych. Istnieją jednak publikacje, w których nie udało się odtworzyć zjawisk opisywanych przez część środowiska naukowego. W związku z tym ciągle pozostaje otwartymi wiele pytań dotyczących wpływu pola magnetycznego na precypitację w roztworach wodnych. Zagadnienia te mają szczególne znaczenie, jeśli chodzi o zastosowanie wszelkiego rodzaju magnetyzerów jako nieinwazyjnych metod przeciwdziałania wytrącaniu węglanu wapnia w instalacjach przemysłowych. Nie mniej jednak z publikacji opisujących istnienie wymiernych efektów pola magnetycznego można wysunąć spójny opis mechanizmu tłumaczącego obserwowane zmiany.

3.4. Wpływ pola magnetycznego na adsorpcję

Pierwsze eksperymentalne próby zbadania wpływu pola magnetycznego na adsorpcję na granicy faz ciało stałe / roztwór podjęto w pierwszej połowie XX wieku. Jednak do dziś jest to zagadnienie stosunkowo słabo zbadane. Większość doniesień dotyczy układów, w których przynajmniej jeden składnik badanego układu jest makroskopowo magnetyczny – to znaczy jest albo paramagnetykiem, albo ferromagnetykiem [7, 118-122] bądź jest w ten sposób zmodyfikowany [123]. W związku z tym trudno jest przedstawić choćby ogólne wnioski wypływające z przeprowadzonych eksperymentów. Zwłaszcza w kontekście tego, że w wielu pracach różnice pomiędzy układami w polu magnetycznym, a układami odniesienia są niewielkie [124-126]. Bardzo często w takich pracach można mieć także wątpliwości, co do tego, czy różnice są statystycznie istotne, ze względu na całkowity brak lub słabą jakościowo statystyczną analizę danych eksperymentalnych.

Można odszukać w literaturze natomiast opisy eksperymentów, w których pole magnetyczne było wykorzystywane w kontekście adsorpcji, jako fizykochemicznej metody oczyszczania. Zastosowanie magnetycznych ciał stałych umożliwia w takim wypadku łatwe usuwanie adsorbentu z układu [119].

Zbadany został także wpływ pola magnetycznego na adsorpcję polimerów jonowych (polietylenoaminy) na hematycie [7]. Z badań tych wynika, iż pole magnetyczne nie wpływa w sposób znaczący na kinetykę adsorpcji natomiast zmienia się równowagowa ilość zaadsorbowanego polimeru na powierzchni ciała stałego. W polu magnetycznym ilość ta maleje. Ponadto z pracy tej wynikają przesłanki podobne do tych, które można sformułować na podstawie badań wytrącania węglanu wapnia – a mianowicie zmieniony zostaje najprawdopodobniej mechanizm procesu. Może to być konsekwencja utrudnionej dyfuzji przez „gęstsze" złoże ciała stałego. Hematyt jest przyciągany w obszar silnego pola magnetycznego w efekcie w tym obszarze rośnie udział frakcji ciała stałego, co wpływa na transport masy w badanym układzie (znosząc na przykład wpływ intensywnego mieszania zawiesiny w układzie odniesienia). Ponadto udowodniono, że zwiększenie udziału frakcji stałej w zawiesinie wpływa na adsorpcję w ujęciu ogólnym, to jest zmniejszając ilość zaadsorbowanego polimeru [127].

Z drugiej strony wnioski płynące z części prac uwzględniają zwiększenie ilości adsorbatu zaadsorbowanego na powierzchni ciała stałego [125]. To zaś tylko dowodzi, iż aby dokładniej zrozumieć nie tylko mechanizm zmian, ale także samą tendencję zmian w polu magnetycznym, a nawet (bardziej ogólnie) istnienie jakiegokolwiek wpływu w przypadku adsorpcji konieczne są kolejne badania odnoszące się do tych zagadnień.

Rozdział 4.

Podstawy statystycznego opisu danych eksperymentalnych

Bardzo ważnym elementem interpretacji wyników eksperymentalnych w naukach ścisłych jest ich analiza statystyczna w celu uzasadnienia prawdziwości wyciągniętych z eksperymentu wniosków. Zagadnienie to jest bardzo obszerne i zostało ono opisane w wielu podręcznikach [53, 55, 128-129]. Pełne omówienie wszystkich kluczowych i użytecznych narzędzi wymagałoby dziesiątek stron. W związku z tym w obecnym rozdziale omówione zostaną pokrótce tylko te zagadnienia, które były stosowane do analizy danych eksperymentalnych przedstawionych w doświadczalnej części tej pracy. Z tego powodu wiele narzędzi wybitnie użytecznych w innych zastosowaniach, takich jak choćby analiza głównych składowych (PCA) [130] czy liniowa analiza dyskryminacyjna (LDA) [131], nie zostanie tu omówione. Kluczowymi dwoma zagadnieniami będą: dopasowanie modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych oraz szacowanie niepewności pomiaru oraz parametrów dopasowania danych empirycznych do modelu [132].

4.1. Dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych

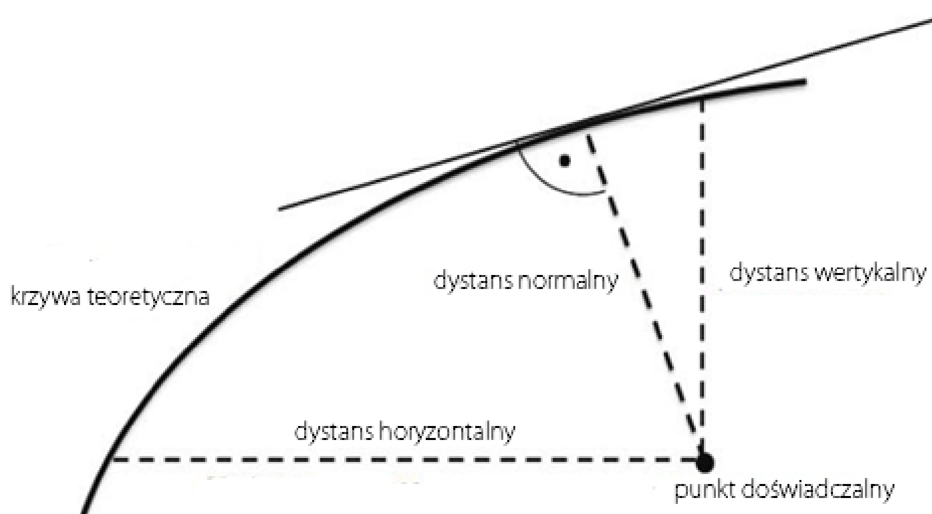
Przez wiele lat do matematycznego opisu nieliniowych zależności fizykochemicznych stosowano transformacje pewnych zależności do postaci liniowych, ponieważ wówczas można było przeprowadzić dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów [129]. Jednak należy pamiętać, iż z każdą taką transformacją danych wiąże się również transformacja błędów pomiarowych, co sprawia, że z analitycznego punktu widzenia pożądanym byłoby dopasowywanie danych bezpośrednio do nieliniowej postaci modelu, zwłaszcza w momencie, kiedy można łatwo zastosować do obliczeń komputery. Mając takie możliwości powinny być stosowane metody regresji nieliniowej. Zwykle proces optymalizacji polega na zdefiniowaniu w ścisły sposób „funkcji błędu” a następnie znalezienie takiego zestawu parametrów modelu, dla którego suma funkcji błędu dla wszystkich punktów eksperymentalnych osiąga swoje minimum.

Oczywiście wynik dopasowania będzie zależał silnie od tego jak funkcja błędu zostanie zdefiniowana [133]. Przeważająca większość domyślnych procedur jako funkcję błędu wykorzystuje odległość wertykalną pomiędzy punktem na krzywej teoretycznej,

a punktem eksperymentalnym. Alternatywnym podejściem może być odległość horyzontalna, normalna (czyli najkrótsza odległość pomiędzy punktem a krzywą) lub ortogonalna, która jest kombinacją odległości wertykalnej i horyzontalnej, co jest dane następującym wzorem:

$$\varepsilon^{ort} = \frac{1}{2}[(\varepsilon^{wert})^2 + (\varepsilon^{hor})^2] \quad (4.1)$$

Gdzie ε^{ort}, ε^{wert}, ε^{hor} oznaczają kolejno funkcje błędu ortogonalną, wertykalną i horyzontalną dla tego samego punktu i tego samego zestawu parametrów krzywej teoretycznej. Geometryczna interpretacja funkcji błędu została przedstawiona na rysunku 4.1.



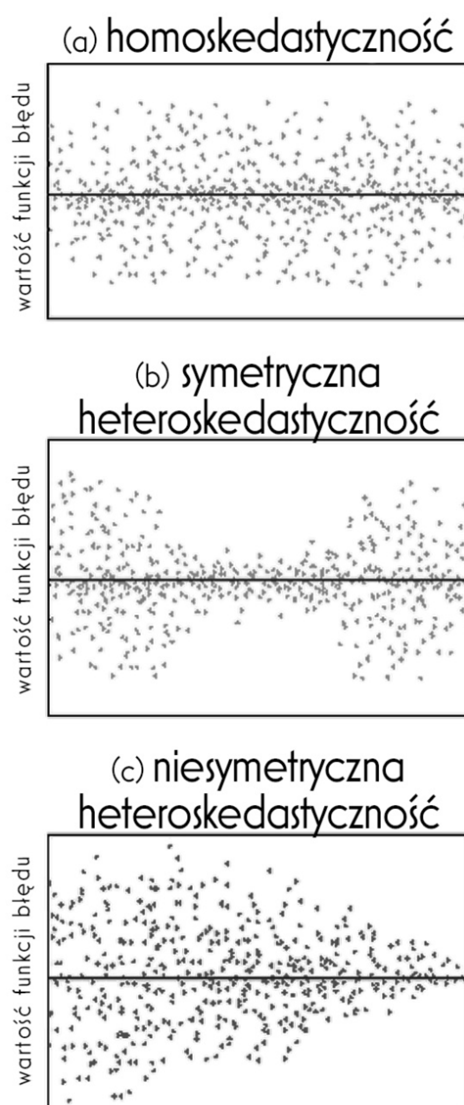
Rysunek 4.1. Przykładowe określenia „funkcji błędu" podczas dopasowywania danych eksperymentalnych bezpośrednio do nieliniowej postaci modelu teoretycznego.

Sam wymóg minimalizacji funkcji błędu nie gwarantuje, że wybrany model jest optymalny. Przy dopasowywaniu krzywej teoretycznej do danych empirycznych spełnione powinny być również inne wymogi. Do najważniejszych należą [53-55, 69, 128-129, 134]:

a. oczekiwany błąd[26] równy zero (oczekiwana wartość funkcji błędu równa zero) – średnia wartość funkcji błędu powinna wynosić zero, co najczęściej (i najłatwiej) można zweryfikować prostym testem t-Studenta;
b. rozkład reszt dopasowania jest homoskedastyczny – to znaczy wariancja wartości funkcji błędu jest stała, co można (w większości przypadków) zweryfikować statystycznym testem Goldfelda–Quandt'a;
c. rozkład błędów jest rozkładem normalnym, co optymalnie weryfikuje się stosując test statystyczny Shapiro-Wilka;
d. reszty dopasowania są ze sobą nieskorelowane – ze względu na to, że bardzo często w modelach fizykochemicznych określa się wzajemną zależność dwóch mierzalnych parametrów (w przypadku adsorpcji na przykład: ilości zaadsorbowanej i stężenia równowagowego na podstawie pomiaru wyłącznie stężenia równowagowego) w takich wypadkach ten wymóg nie może zostać spełniony.

W tym miejscu niezbędny jest szerszy komentarz jeśli chodzi o homoskedastyczność reszt dopasowania. Otóż wspomniany test statystyczny jest w pewien sposób niedoskonały – dzieli on zestaw danych na połowy a następnie porównuje pod kątem istotności wariancję w obu zbiorach danych. W związku z tym, jeżeli mamy do czynienia z „symetryczną heteroskedastycznością" (patrz rysunek 4.2), to wynik testu Goldfelda-Quandt'a może być mylący. W związku z tym rutynową procedurą powinno być również skontrolowanie wykresu reszt dopasowania w funkcji wszystkich mierzonych parametrów (czyli np. w przypadku izotermy adsorpcji – wykresu zależności reszty dopasowania modelu od ilości zaadsorbowanej oraz wykresu zależności reszty dopasowania od stężenia równowagowego.

[26] Błąd dopasowania wymiennie będzie określany jako wartość funkcji błędu lub „reszta dopasowania". Literatura naukowa uwzględnia wszystkie te sformułowania jako równoważne nazwy tego samego pojęcia.



Rysunek 4.2. Graficzne zobrazowanie homo- i heteroskedastycznego rozkładu reszt dopasowania modelu.

4.2. Wybór odpowiedniego modelu

Sam fakt, iż model spełnia wszystkie opisane w poprzednim podrozdziale założenia nie wystarczy, aby móc uznać go za optymalny do opisu danych eksperymentalnych. Może się, bowiem okazać, że podobnie rzecz się ma z kilkoma modelami – często takimi, których założenia mogą prowadzić do zupełnie różnej interpretacji eksperymentu. W takim przypadku należy liczbowo wyrazić to, jak dobrze dane pasują do modelu w sposób liczbowy. Umożliwiają to liczne zgodności dopasowania, które zostaną tu pokrótce omówione.

Najprostszym i do dziś najczęściej stosowanym jest **współczynnik determinacji *R²***.

$$R^2 = \frac{\sum_i (y_i^{teor} - \bar{y})^2}{\sum_i \left(y_i^{exper} - \bar{y}\right)^2} \tag{4.2}$$

Gdzie y_i^{teor} to teoretyczna wartość zmiennej objaśniającej, (czyli w przypadku modeli adsorpcji ilość zaadsorbowana przewidziana przez model), y_i^{exper} to wartość eksperymentalna zmiennej objaśniającej (wynik eksperymentu) a $\bar{y}$ to średnia arytmetyczna empirycznych wartości tej zmiennej [135].

Współczynnik determinacji ma wiele zalet. Do najważniejszych należy prostota obliczania i interpretacji wyniku. Wartości zawierają się, bowiem w zakresie od 0 do 1. Im bliższe są jedności tym lepiej model opisuje dane eksperymentalne [134]. Należy jednak pamiętać o fundamentalnej kwestii, jaką jest fakt, iż współczynniki determinacji R^2 są przeznaczone do stosowania w modelach liniowych [55] i nie powinno się ich wykorzystywać w modelach nieliniowych, jakimi są izotermy adsorpcji. W pewnych sytuacjach mogą one dawać nawet wartości ujemne.

Dlatego, mając do dyspozycji moc obliczeniową współczesnych komputerów osobistych, dużo lepszym rozwiązaniem wydaje się zastosowanie kryterium informacyjnego Akaike, oznaczanego jako *AIC*[27]. **Model, który najlepiej opisuje dane eksperymentalne ma najniższe *AIC*** [136]. Jest ono zaimplementowane do większości programów statystycznych. Obliczane zaś jest w oparciu o metodę największej wiarygodności[28]. zgodnie z następującym równaniem [137]:

$$AIC = 2p - \ln(\mathcal{L}) \tag{4.3}$$

W równaniu tym p określa liczbę parametrów zastosowanego modelu zaś $\mathcal{L}$ jest funkcją wiarygodności. W uproszczeniu – metoda największej wiarygodności poszukuje takich parametrów modelu, dla których prawdopodobieństwo wystąpienia takiego zestawu danych jaki otrzymano w eksperymencie jest największe [138]. Jeżeli założymy, że reszty pomiarowe, czyli różnice pomiędzy wartością teoretyczną, a eksperymentalną mają rozkład normalny, to prawdopodobieństwo wystąpienia konkretnego wyniku dane jest wzorem:

---

[27] Z angielskiego Akaike Information Criterion
[28] MLE – maximum likelihood estimation

$$P(y^{teor}, y^{exper}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot SD} \exp\left[{-(y^{teor} - y^{exper})^2}/{SD^2}\right] \tag{4.4}$$

SD oznacza odchylenie standardowe[29]. Należy w tym miejscu wyraźnie zaznaczyć, iż w modelowej sytuacji odnosi się ono do każdego punktu z osobna. To znaczy dla każdego punktu pomiarowego należałoby wyznaczyć odchylenie standardowe z serii niezależnych pomiarów. Niestety nie zawsze jest to możliwe – tak było również w tej pracy. W związku z tym wartość uwzględniona w obliczeniach była odchyleniem standardowym wszystkich reszt uzyskanych w czasie dopasowywania modelu.

Oczywiście przy założeniu innych rozkładów zmiennej funkcja prawdopodobieństwa może przybierać odmienną postać. Niezależnie jednak funkcja wiarygodności definiowana jest jako iloczyn wszystkich funkcji prawdopodobieństwa dla poszczególnych punktów eksperymentalnych:

$$\mathcal{L} = \prod_i P_i\left(y_i^{teor}, y_i^{exper}\right) \tag{4.5}$$

Tak jak zauważono – *AIC* jest zwykle zaimplementowane do programów przeznaczonych do analizy statystycznej, jednak wartości *AIC* uzyskane z wykorzystaniem różnych programów i języków programowania mogą się od siebie zauważalnie różnić. Jest to związane z faktem, iż w przypadku założonego rozkładu normalnego w równaniu występuje człon stały (pomijany przez niektóre algorytmy) [139]:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{L}(y^{teor}, SD) \\ &= -\frac{n}{2}\ln(2\pi) - \frac{n}{2}\ln SD \\ &- \frac{1}{2SD}\sum_{i=1}^{n}(y^{teor} - y^{exper})^2 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, iż nie jest to problem z punktu widzenia wnioskowania statystycznego. W przypadku *AIC* ważne są bowiem różnice pomiędzy estymatorami dla różnych modeli, a nie wartości bezwzględne obliczonych estymatorów. Przy posługiwaniu się *AIC* często oblicza się bowiem wagi – ta prosta procedura zostanie opisana na rzeczywistym przykładzie w doświadczalnej części niniejszej pracy (rozdział 7.).

---

[29] Z angielskiego *standard deviation*

Pobieżne analiza przedstawionych równań może sugerować, że zastosowanie *AIC* jako estymatora zgodności dopasowania modelu wymaga przeprowadzenia osobnej optymalizacji parametrów tego modelu z wykorzystaniem metody największej wiarygodności. Na szczęście tak nie jest – można udowodnić, iż zastosowanie sumy kwadratów reszt (RSS[30]) opierając się na następujące zależności:

$$AIC = 2p - n \ln \frac{RSS}{n} - C_1 = 2p - n \ln RSS - C_2 \qquad (4.7)$$

C_1 i C_2 to w tym wypadku wartości stałe. Tak jak wspomniano – można je jednak pominąć w obliczeniach, bowiem przy porównywaniu potencjalnych modeli o ich dopasowaniu mówią nam najwięcej różnice pomiędzy *AIC* (a one są stałe niezależnie od parametrów C_1 i C_2).

Estymatorem „pokrewnym" do *AIC* jest Bayesowskie kryterium informacyjne Schwarza (*BIC*)[31]. Ono również opiera się o metodę największej wiarygodności. Posługując się tym estymatorem również wybieramy model, dla którego osiąga on wartość najmniejszą. *BIC* dane jest również podobnym wzorem [136, 139]:

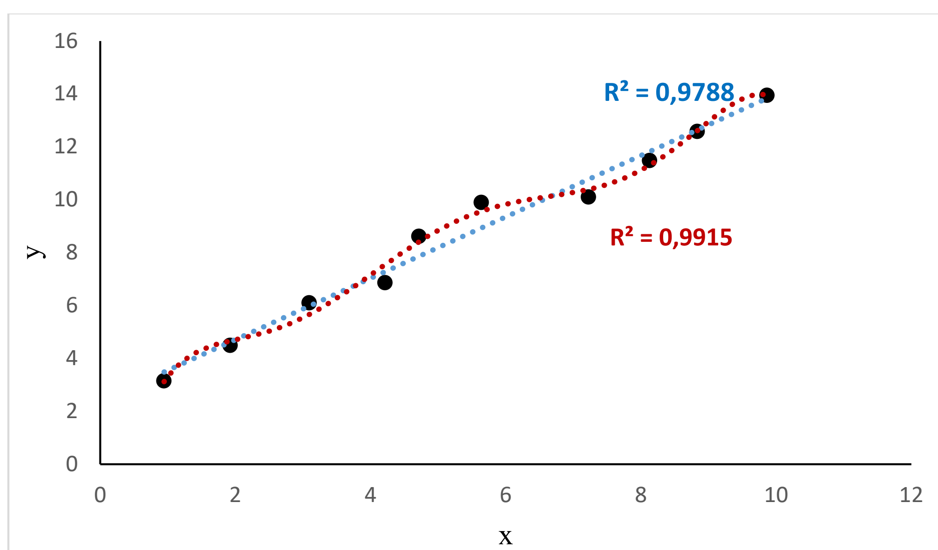
$$BIC = \ln(n) \cdot p - \ln(\mathcal{L}) \qquad (4.8)$$

Z równania wynika jednoznacznie, że *BIC* silniej „karze" modele o większej liczbie parametrów. Zależy także od liczby punktów eksperymentalnych (*n*). Wpływa na nie również proporcja pomiędzy tymi wielkościami. Ponadto część autorów sugeruje, że w przypadku modelu o większej liczbie parametrów i niższym *BIC* różnica rzędu 2 nie przemawia wyraźnie za wyborem tego modelu. Dopiero różnicę rzędu 5-10 uważa się za silną przesłankę do wybrania modelu o większej liczbie parametrów [136]. Dlatego w dalszej części tej pracy główny nacisk położono na *AIC* – jak pokazała część doświadczalna, jego zastosowanie pozwala skutecznie uzyskać model adsorpcji, na podstawie którego numerycznie uzyskane były dane (szersza dyskusja przedstawiona będzie w rozdziale 7.). Warto jednak zaznaczyć, że również w przypadku *BIC* można uzyskać (rzecz jasna z pewnym przybliżeniem) wartość tego estymatora z *RRS*:

[30] Z angielskiego *residual sum of squares.*
[31] Z angielskiego *Bayesian information criterion*

$$BIC = \ln(n) \cdot p - n \ln \frac{RSS}{n} - C_1 = \ln(n) \cdot p - n \ln RSS - C_2 \tag{4.9}$$

W tym wypadku obowiązują te same uwagi dotyczące stałych C_1 i C_2 jak w przypadku obliczania AIC z wykorzystaniem *RSS*.



Rysunek 4.3. Przeuczenie modelu. Punkty są związane liniową zależnością, na którą nałożono maksymalnie 5% błędu. Rutynowe wykorzystanie R^2 jako estymatora zgodności dopasowania sugeruje, że najlepszym modelem jest wielomian 6-go stopnia; przypadkowe wartości bezwymiarowe.

W przypadku rozpatrywania modeli o różnej liczbie parametrów istnieje ryzyko przeuczenia modelu – to znaczy wybrania modelu, dla którego estymator zgodności dopasowania przyjmuje wartość ekstremalną (najmniejszą w wypadku AIC lub najbliższą jedności w przypadku R^2). Taki przypadek zobrazowany jest na rysunku 4.3. Wykorzystano tu punkty uzyskane z zależności liniowej, na które nałożono 5% błąd losowy. W tym wypadku „rutynowe" podejście[32] mogłoby prowadzić do stwierdzenia, iż najlepszym modelem do opisu tych danych byłoby wielomianowe równanie 6-go stopnia (krzywa czerwona), a nie „prawdziwa" liniowa zależność (linia niebieska). Taka sytuacja – czyli

[32] To jest wykorzystanie opcji dopasowania linii trendu w programie Excel oraz wybór najlepszego dopasowania w oparciu o obliczany przez ten program współczynnik R^2

lepsze dopasowanie bardziej złożonego modelu (to znaczy takiego, który posiada więcej parametrów) nazywana bywa właśnie przeuczeniem [140].

Dlatego większość estymatorów zgodności dopasowania ma swoje skorygowane odpowiedniki, w których dodatkowe parametry są karane. W przypadku R^2 te skorygowane odmiany biorą poprawkę na liczbę parametrów modelu (p) oraz liczbę punktów eksperymentalnych (n). R_a^2 można tłumaczyć jako „uregulowany”[33] współczynnik determinacji [53]:

$$R_a^2 = R^2 - (1 - R^2)\frac{p}{n - p - 1} \tag{4.10}$$

R_{corr}^2 to „skorygowany”[34] współczynnik determinacji:

$$R_{corr}^2 = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - p} \tag{4.11}$$

AIC_{corr}, czyli skorygowaną wersję AIC obliczyć zaś można z następującej zależności [55, 137, 139]:

$$AIC_{corr} = AIC + \left[\frac{2p(p + 1)}{n - k - 1}\right] \tag{4.12}$$

Trzeba tu wyraźnie zaznaczyć, że nie można traktować *AIC* czy *BIC* jako wskaźnika decydującego o tym, który model w rzeczywistości opisuje dane. Mówiąc inaczej – nie jest możliwe przeprowadzenie testu statystycznego z wykorzystaniem tych estymatorów, którego hipotezę można by sformułować w postaci: „dane eksperymentalne są zgodne/niezgodne z modelem X”. Jeżeli wyniki eksperymentalne będą dopasowywane do nieprzystających do nich modeli żaden z tych estymatorów nie zasugeruje takiego „problemu”. Jedyne co będzie można uzyskać, to model najlepiej dopasowany do konkretnych danych eksperymentalnych.

Przed takim błędem można ustrzec się stosując walidację krzyżową. Wymaga ona odpowiedniej liczby danych eksperymentalnych i polega na podzieleniu zbioru na dwie części – jedną z nich (nazywaną zbiorem uczącym) wykorzystuje się w tym przypadku do

---

[33] Z angielskiego *adjusted.*
[34] Z angielskiego *corrected.*

wybrania najlepszego modelu oraz estymacji jego parametrów. Druga część zbioru danych służy przetestowaniu jak dobrze ów model przewiduje położenie punktów eksperymentalnych. W sytuacji, gdy najlepszy model nie pasuje do danych jego właściwości predykcyjne będą słabe. Jednocześnie w wielu sytuacjach taki krzyżowy sprawdzian może być pomocny w namierzaniu przeuczenia modelu. W niniejszej pracy nie stosowano jednak takiego podejścia – wszystko dlatego, że rozważane modele wielokrotnie stosowano do opisu danych adsorpcyjnych. Jednocześnie wszelkie nieprawidłowości mogą być bardzo łatwo zauważone na wykresach przedstawiających modelowane izotermy adsorpcji w odniesieniu do danych uzyskanych z eksperymentu.

4.3. Niepewności danych eksperymentalnych i odrzucanie punktów odstających

O ile nie zaznaczono inaczej każda niepewność pomiarowa, uzyskana z niezależnych powtórzeń tego samego eksperymentu jest niepewnością statystyczną obliczoną ze wzoru:

$$MU = \frac{SD}{\sqrt{n}} \cdot t_{0,05;n-1} \tag{4.13}$$

Gdzie *MU* oznacza właśnie niepewność pomiarową[35], *n* oznacza liczbę niezależnych powtórzeń, które nie zostały odrzucone (np. przez testy wykrywające wartości odstające) a $t_{0,05;n-1}$ to parametr rozkładu t-Studenta dla przedziału ufności 95% (poziom istotności 0,05) dla *n-1* stopni swobody [135].

Przez niezależne powtórzenie rozumieć w tym miejscu należy sytuację, w której cała procedura przygotowania próbki do pomiaru została przeprowadzona *de novo*. Niezależnym powtórzeniem nie jest więc np. kilkukrotny pomiar próbek pobranych z tego samego roztworu adsorpcyjnego, a przeprowadzenie kilku podobnych procesów adsorpcji (to samo pH, stężenie początkowe adsorbatu, masa adsorbentu itd.), wyznaczenie stężenia równowagowego i ilości zaadsorbowanej dla każdego z nich.

W pomiarach rzeczywistych bardzo często można spotkać się ze zbiorami wyników, w których jeden lub kilka punktów eksperymentalnych wyraźnie odstaje od reszty. Prowadzi to do sytuacji, w której taki punkt w sposób zauważalny wpływa albo na parametry modelu

---

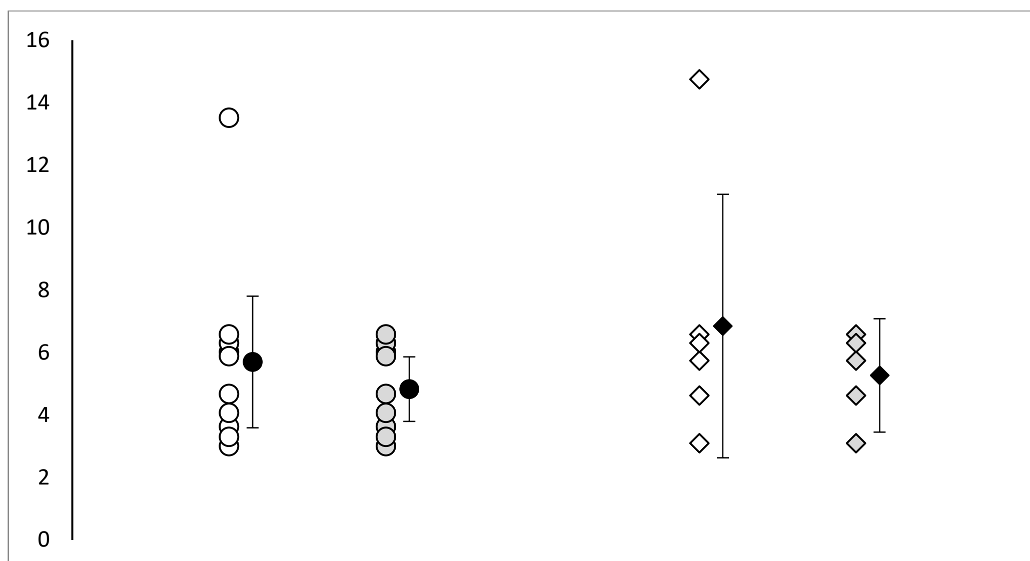
[35] Z angielskiego *measurement uncertainty*

albo wyraźnie zawyża niepewność pomiarową. W tym drugim przypadku łatwo można takie wyniki statystycznie odstające namierzyć wykorzystując tak zwany test Grubbsa [135, 141-142]. Odrzucenie punktu ze zbioru danych jest statystycznie uzasadnione, kiedy spełniona jest następująca nierówność:

$$\frac{\max\limits_{i=1,2\ldots n}|y_i - \hat{y}|}{SD} > \frac{n-1}{\sqrt{n}}\sqrt{\frac{t^2_{\alpha/2n,n-2}}{n-2+t^2_{\alpha/2n,n-2}}} \quad (4.14)$$

$y_i - \hat{y}$ oznacza w tym równaniu odległość i-tego punktu od wartości średniej, α oznacza przyjęty poziom istotności testu statystycznego, pozostałe oznaczenia są zgodne z równaniami przedstawionymi wcześniej w tym rozdziale. Oczywiście po odrzuceniu jednej wartości odstającej można powtórzyć procedurę w poszukiwaniu kolejnych odstających punktów w zawężonym zbiorze danych.

Efekty zastosowania tej prostej procedury mogą w łatwy sposób wpłynąć pozytywnie na jakość prezentowanych danych zmniejszając niepewność pomiarową (co widać na rysunku 4.4.). Konsekwencje zastosowania testu Grubbsa są potencjalnie tym większe, im mniejszy zbiór danych (a więc im mniej niezależnych powtórzeń) i im silniej odstający od pozostałych jest odrzucany wynik.



Rysunek 4.4. Wpływ odrzucenia wyniku odstającego na jakość prezentowanych danych. Po lewej dla 10 punktów pomiarowych, po prawej dla 6 punktów pomiarowych; punkty szare po odrzuceniu wyników odstających; punkty czarne – średnia zbioru danych; przedział ufności 95%.

Oczywiście istnieją liczne inne metody szacowania niepewności pomiarowej takie jak podejście *bottom-up* lub *top-down*. Jednak, ponieważ nie będą one stosowane w niniejszej pracy ich opis wraz z dyskusją wad i zalet zostanie pominięty. Można jednak z łatwością odszukać wszelkie niezbędne informacje w literaturze przedmiotu [142].

4.4. Niepewności parametrów modelu

Wybór odpowiedniego modelu do opisu danych eksperymentalnych w wielu przypadkach jest tylko pierwszym krokiem w procesie statystycznej analizy danych. Wiele prac badawczych skupia się bowiem na wykazaniu różnic pomiędzy zachowaniem tego samego układu w różnych warunkach. W przypadku tej pracy głównym celem jest rzetelne wskazanie na istnienie bądź nieistnienie wpływu pola magnetycznego na adsorpcję. W związku z tym istnieje konieczność udzielenia odpowiedzi na pytanie: czy parametry izotermy opisującej dane eksperymentalne różnią się polu magnetycznym generowanym przez magnes stały różnią się ze statystycznego punktu widzenia w porównaniu do danych z pola geomagnetycznego? Stąd istnieje konieczność zbiorczej estymacji przedziałów ufności dla parametrów modelu – podejście takie czasami bywa określane mianem szacowania niepewności drugiego rzędu [135, 143].

Z matematycznego punktu widzenia jest to zagadnienie dużo bardziej złożone niż estymacja niepewności pomiarowej opisana w rozdziale 4.3. Jeżeli zdefiniujemy resztę dopasowania modelu w następujący sposób:

$$r_i(\hat{\theta}, x_i) = f(\hat{\theta}, x_i) - y_i \tag{4.15}$$

gdzie r_i oznacza *i-tą* resztę dla punktu eksperymentalnego (x_i, y_i), a $f(\hat{\theta}, x_i)$ jest funkcją modelu o zoptymalizowanych parametrach $\hat{\theta}$, to możemy wprowadzić macierz $\bar{\bar{F}}$, której elementy dane będą w następujący sposób:

$$F_{ij} = \frac{\partial r_i(\hat{\theta}, x_i)}{\partial \theta_j} \tag{4.16}$$

Jak widać liczba wierszy macierzy będzie równa liczbie punktów eksperymentalnych, zaś liczba kolumn będzie równa liczbie parametrów modelu. Mnożąc transpozycję macierzy $\bar{\bar{F}}$ przez tę macierz, a następnie znajdując macierz odwrotną do tego iloczynu można obliczyć tak zwaną macierz kowariancji, $\bar{\bar{V}}$ [144]:

$$\bar{\bar{V}} = \widehat{SD} \cdot \left(\bar{\bar{F}}^T \bar{\bar{F}}\right)^{-1} \quad (4.17)$$

$\widehat{SD}$ oznacza tu odchylenie standardowe modelu obliczane według wzoru:

$$\widehat{SD} = {}^{RSS}/_{n-p} \quad (4.18)$$

Na przekątnej macierzy kowariancji leżą odchylenia standardowe kolejnych parametrów, które w dalszych procedurach mogą być wykorzystane do wyznaczenia niepewności parametrów modelu:

$$V_{jj} = SD_j \quad (4.19)$$

Zakładając symetryczność rozkładu parametrów wokół wartości oszacowania można potraktować parametry jako niezależne i wyznaczyć przedziały niepewności dla każdego z nich. Sumaryczny przedział ufności będzie wówczas hiperprostopadłościanem[36]. Zakres przedziału ufności danego parametru definiowany jest wówczas jako następujący zbiór:

$$\theta_j{}^{CI} = \left\{\theta_j \colon \widehat{\theta_j} - t_{1-\frac{\alpha}{2}, n-p} \cdot SD_j < \theta_j < \widehat{\theta_j} + t_{1-\frac{\alpha}{2}, n-p} \cdot SD_j\right\} \quad (4.20)$$

$\widehat{\theta_j}$ oznacza w tym równaniu najlepsze dopasowanie j-tego parametru [145]. Niestety podejście takie ma jedną zasadniczą wadę – mianowicie na krawędziach hiperprostopadłościanu przedział ufności nie jest wyznaczony z zachowaniem założonego na wstępie poziomu istotności α. Stwierdzenie to staje się bardziej klarowne po przeanalizowaniu rysunku 4.5. Zakładając poziom istotności 0,05 (czyli przedział ufności 95%) na brzegach prostokąta wyznaczonego słupkami niepewności rzeczywisty przedział ufności może być niższy i wynosić nawet 90,25%.

W związku z tym dużo lepszym podejściem jest zastosowanie tak zwanego przybliżenia liniowego, które korzystając z macierzy kowariancji jest w stanie wyznaczyć niepewność estymacji parametrów w pewien sposób „uwzględniając je wszystkie jednocześnie". To znaczy – stosując to podejście rozważa się wszystkie liniowe kombinacje pomiędzy parametrami modelu. Wzór pozwalający obliczyć obszar niepewności dla parametrów wynika z rozwinięcia Taylora wokół optymalnego dopasowania. W zakresie niepewności

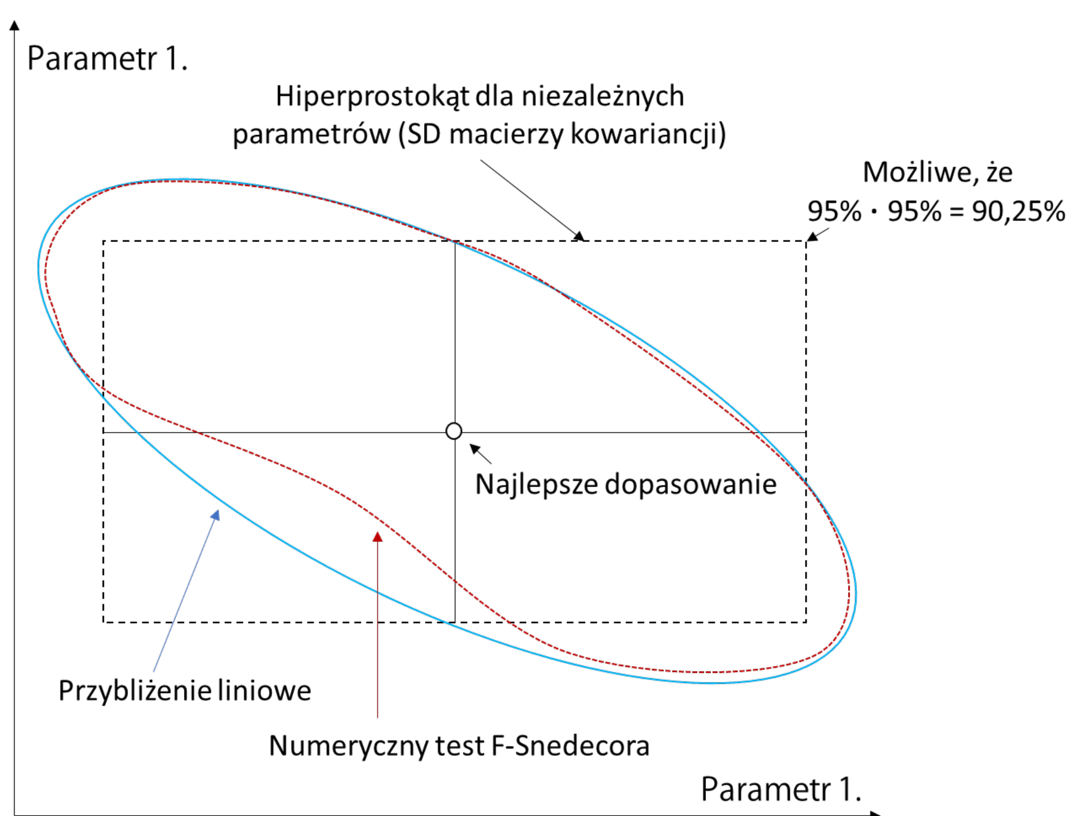
---

[36] Dla modeli dwuparametrowych prostokątem, dla modeli trójparametrowych prostopadłościanem itd.

pomiarowej estymacji parametrów modelu znajdują się takie „zestawy parametrów”, θ, które spełniają nierówność:

$$\left(\overline{\theta - \hat{\theta}}\right)^T \bar{\bar{V}}^{-1} \left(\overline{\theta - \hat{\theta}}\right) < p \cdot F_{1-\alpha,p,n-p} \tag{4.21}$$

$\left(\overline{\theta - \hat{\theta}}\right)$ jest tu wektorem opisującym różnicę pomiędzy rozważanymi parametrami, a parametrami najlepszego dopasowania modelu, $F_{1-\alpha,p,n-p}$ jest parametrem rozkładu F-Snedecora dla poziomu istotności α o p i , $n-p$ stopniach swobody. Należy podkreślić, że nierówność ta nabiera tym silniej przybliżonego charakteru im mniej punktów pomiarowych zostało uwzględnionych w obliczeniach [146-147].



Rysunek 4.5. Kształt przedziałów ufności dla parametrów modelu przy zastosowaniu różnych podejść do jego wyznaczania

Ponieważ, w niniejszej pracy optymalizację przeprowadzano w oparciu o metodę najmniejszych kwadratów do analizy można było łatwo zaimplementować procedurę wyznaczania obszaru ufności parametrów poprzez test F-Snedecora. W tym wypadku za

obszar niepewności pomiarowej uznaje się wszystkie zestawy parametrów θ spełniające poniższą nierówność:

$$\frac{RSS(\theta) - RSS(\hat{\theta})}{RSS(\hat{\theta})} \leq \frac{p}{n-p} \cdot F_{1-\alpha,p,n-p} \tag{4.22}$$

To podejście sprawia, że zupełnie unika się ewentualnego błędu związanego z szacowaniem macierzy kowariancji. Ciągle jednak aktualne jest założenie mówiące, że reszty dopasowania parametrów modelu charakteryzują się rozkładem normalnym. Wszelkie odchylenia od normalności mogą wpływać na uzyskane obszary niepewności dopasowania parametrów modelu [146].

Co oczywiste, istnieje cała gama innych metod szacowania niepewności dopasowania parametrów modelu. Wiele z nich odwołuje się do metody największej wiarygodności lub korzysta z narzędzi statystyki odpornościowej. Ponieważ jednak te podejścia nie były wykorzystywane w części doświadczalnej nie będą one tu komentowane. Można jednak odszukać wszelkie niezbędne informacje w literaturze przedmiotu [54, 129].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

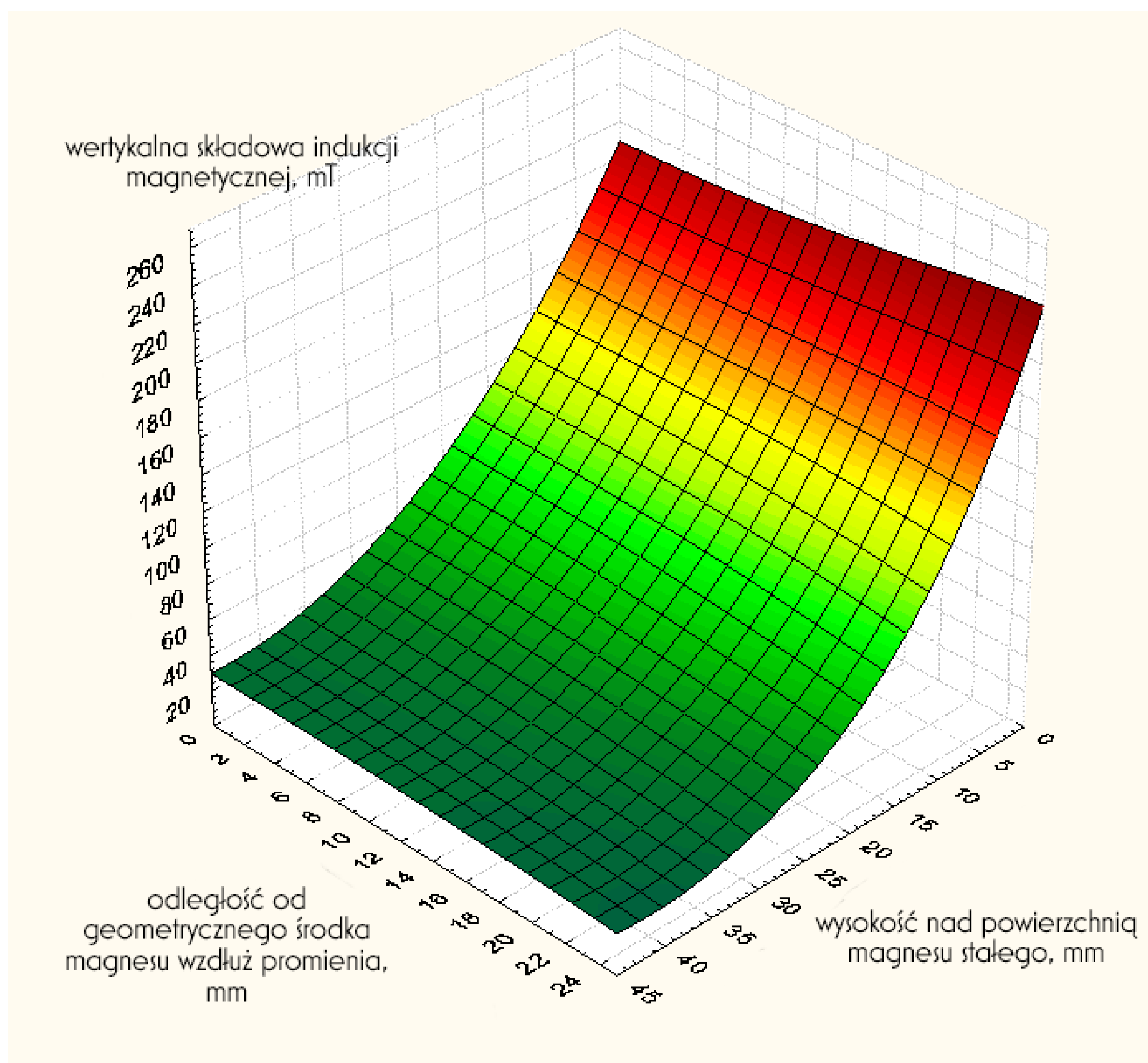
Rozdział 5.

Opis pól magnetycznych wykorzystanych w eksperymencie

Wszystkie magnesy wykorzystywane w niniejszej pracy to cylindryczne, neodymowe magnesy stałe dostarczone przez firmę ENES Magnesy Paweł i Tomasz Ziętek. Różnica pomiędzy poszczególnymi polami magnetycznymi wynika z różnych wysokości cylindrów – generalnie im wyższy jest magnes, tym silniejsze pole magnetyczne generuje. Ze względów omówionych wcześniej niemożliwe jest jednak dokładne opisanie geometrii pól generowanych przez magnesy. Powodem tego jest konieczność określenia zwrotu i długości wektora indukcji magnetycznej w każdym elemencie przestrzeni. Zważywszy na fakt, że eksperymenty były przeprowadzane dla stosunkowo dużych objętości roztworów pole magnetyczne, jakie na nie oddziaływało było silnie niejednorodne, co widać na rysunku 5.1. Przedstawia on wartość pionowej, (zetowej składowej, czyli prostopadłej do płaszczyzny zawierającej powierzchnię magnesu) składowej indukcji magnetycznej w kilku elementach przestrzeni bezpośrednio nad magnesem stałym o wymiarach 55x10 mm (średnica x wysokość). Pomiarów dokonywano, co 2 mm wzdłuż jednego z promieni magnesu oraz co 2 mm na różnych wysokościach nad badanym promieniem. Ze względu na symetrię pola magnetycznego wartości przedstawione na rysunku 5.1. będą identyczne dla każdego promienia magnesu. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem gaussomierza Gauss/Tesla Meter 5070 wyprodukowanego przez firmę F.W. Bell.

Jak widać na dystansie 40-50 milimetrów, (czyli takiej, na której znajduje się powierzchnia roztworu w przypadku przeprowadzonych eksperymentów) pole magnetyczne może zmieniać się bardzo drastycznie – jest około 8 razy słabsze niż przy powierzchni roztworu dla magnesu 55x10. Jak wspomniano w rozdziale 1. na podstawie takich danych można próbować obliczyć, w oparciu o równanie (1.11) objętościową gęstość energii pola magnetycznego w układzie eksperymentalnym. Przy pomocy tej wielkości można by „uogólnić” pole magnetyczne, jednak przypisanie jednej konkretnej wartości liczbowej do pola byłoby w przypadku tak niejednorodnej geometrii podejściem błędnym i skazanym na szereg niedoskonałości. Co więcej – niedoskonałości te byłyby tym większe im bardziej niejednorodne byłoby pole, czyli na przykład w odniesieniu do najsłabszych wykorzystywanych magnesów stałych o grubości zaledwie 2 mm. Jednocześnie scharakteryzowanie pól przy pomocy wykresów analogicznych do tego przedstawionego na

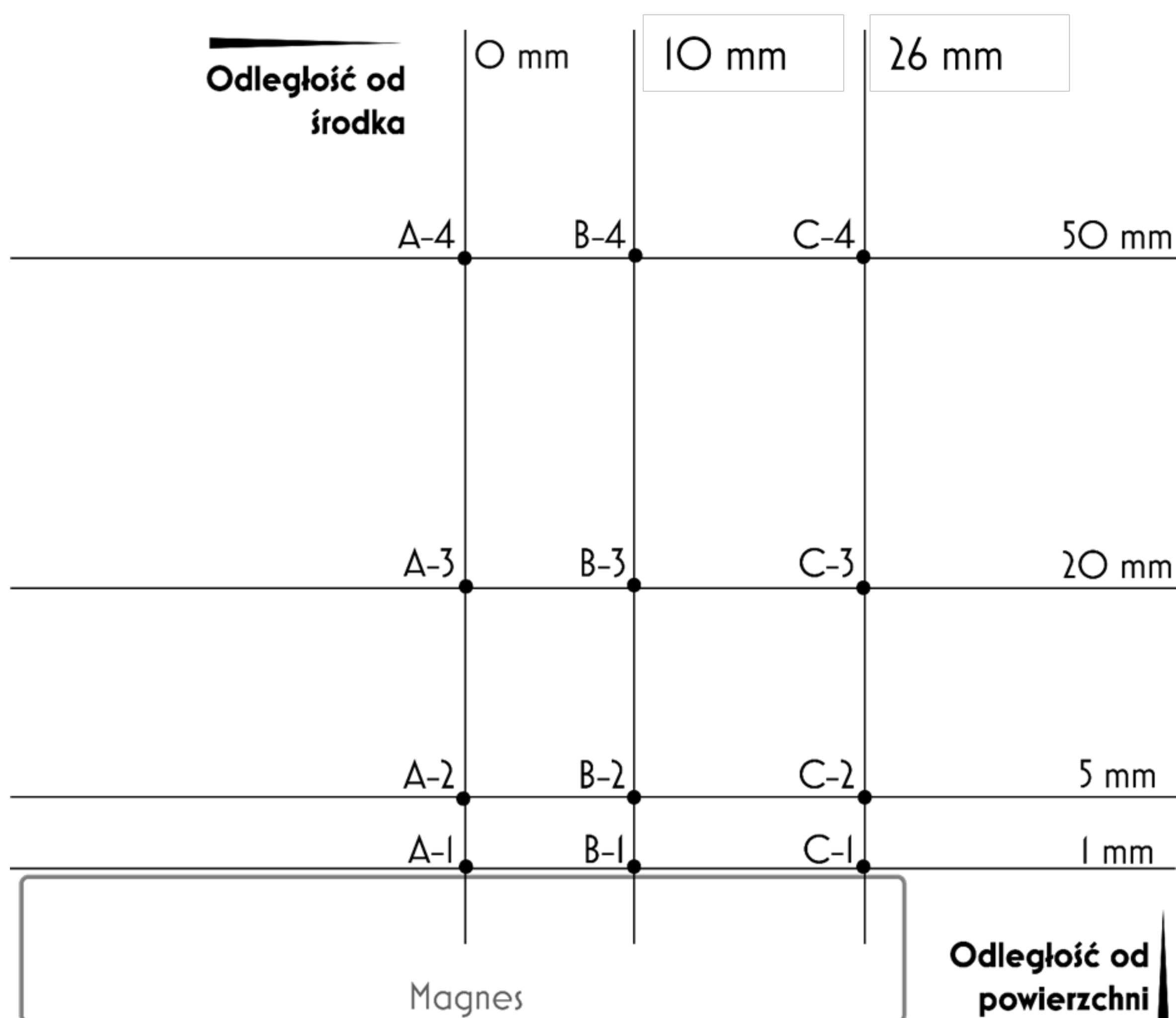
rysunku 5.1 byłoby nieczytelne – nastręczałoby problemy przy odczytywaniu precyzyjnych wartości. W związku z tym w dalszej części pracy magnesy będą opisywane zgodnie z oznaczeniem producenta.



Rysunek 5.1. Graficzne przedstawienie pola magnetycznego generowanego przez magnes oznaczany w dalszej części pracy jako 55x10. Wartości pola magnetycznego dotyczą długości wektora indukcji tego pola w kierunku pionowym, czyli prostopadłym do płaszczyzny zawierającej powierzchnię magnesu.

Jednocześnie, aby móc porównać pola magnetyczne generowane przez te magnesy wartości wertykalnej składowej wektora indukcji magnetycznej zebrano w tabeli 5.1. Pomiarów dokonano w 12 punktach przestrzeni leżących na płaszczyźnie zawierającej jeden z promieni powierzchni magnesu. Tu znów ze względu na symetrię geometrii wartości powinny być

bardzo zbliżone dla każdego promienia magnesu. Punkty oraz ich położenie dobrano tak, aby opisywały sytuację na dnie naczynia, w którym przeprowadzano adsorpcję (gdyż tam głównie „przebywał” adsorbat), w połowie wysokości roztworu oraz w pobliżu powierzchni roztworu. Dokładne ich położenie przedstawiono na rysunku 5.2.



Rysunek 5.2. Położenie punktów charakteryzujących poszczególne magnesy (w tabeli 5.1).

Należy w tym miejscu jeszcze raz podkreślić, iż układ odniesienia stanowią w niniejszej pracy układy, które nie zostały wystawione na działanie pola magnetycznego generowanego przez magnesy stałe. Jednak nie oznacza to, iż nie oddziałuje na nie żadne pole magnetyczne. Należy także uwzględnić pole występujące naturalnie na Ziemi, generowane przez płynne jądro naszej planety. To pole, nazywane dalej polem geomagnetycznym lub w skrócie GMF, zostało zmierzone przed przystąpieniem do badań i wynosiło **48 µT**.

Tabela 5.1. Charakterystyka pola magnetycznego generowanego przez magnesy stałe wykorzystane w eksperymencie.

		Pole magnetyczne [mT]			
		55x2	**55x5**	**55x10**	**55x20**
A	1	57	128	215	365
	2	48	111	193	277
	3	24	61	131	146
	4	10	21	33	39
B	1	58	141	230	393
	2	49	110	199	291
	3	22	57	134	139
	4	9	19	32	34
C	1	129	169	238	422
	2	68	126	210	295
	3	18	51	128	136
	4	9	16	28	29

Rozdział 6.

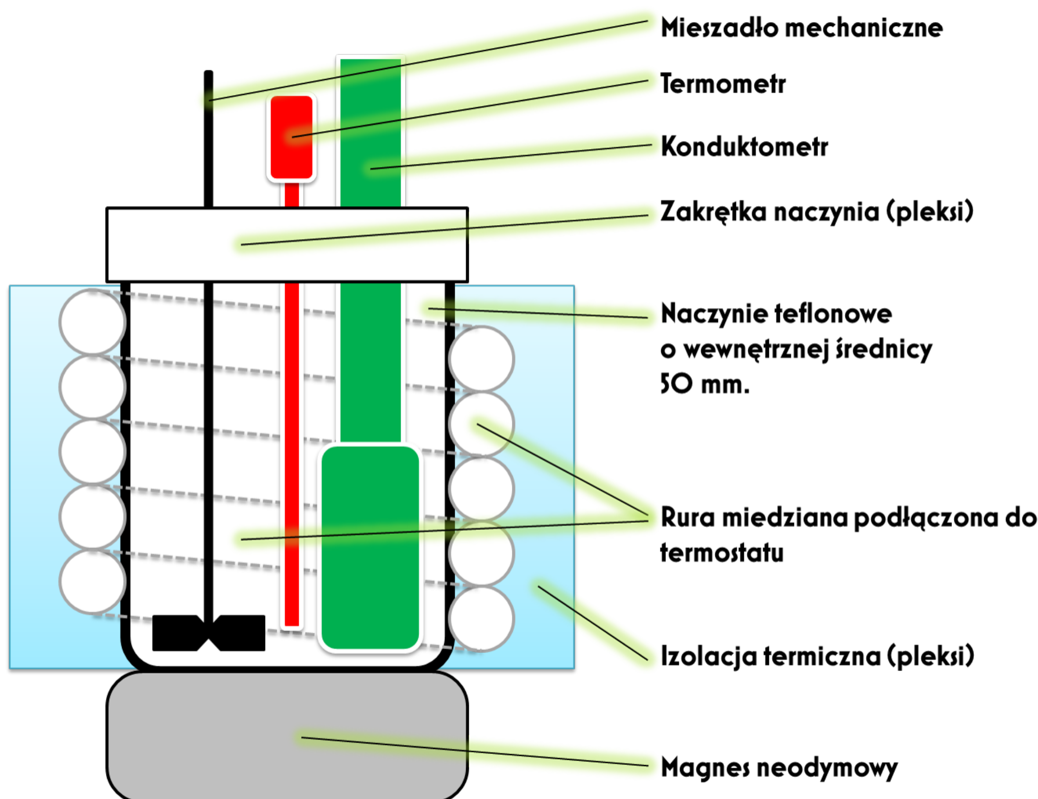
Wpływ pola magnetycznego na kinetykę i mechanizm wytrącania węglanu wapnia

W niniejszym rozdziale omówione zostaną pokrótce wyniki badań dotyczących wpływu pola magnetycznego generowanego przez neodymowe magnesy stałe na proces wytrącania węglanu wapnia. Nie jest to zasadniczy cel pracy, jednak badania te zostały przeprowadzone ze względów wspomnianych już w rozdziale 3. Wzrost kryształów, traktowany tu jako proces zachodzący na granicy faz, może być bardzo pomocny w określeniu tego, czy ewentualne zaobserwowane zmiany po wystawieniu układu na działanie pola magnetycznego mogą dotyczyć równowag (np. dysocjacji) czy zaburzeniu ulega mechanizm procesu. Rozstrzygnięcie tego zagadnienia nie jest bezsprzecznie możliwe w oparciu o dostępną literaturę przedmiotu. Dlatego, nawet pomimo faktu, iż proces wytrącania węglanu wapnia w polu magnetycznym jest dosyć dobrze zbadany, uznano, iż analiza mechanizmu wytrącania tej nierozpuszczalnej soli będzie stanowiła dobry punkt wyjściowy do dalszych rozważań. Uzyskane wyniki zaś będą stanowiły spójne uzupełnienie danych z eksperymentu adsorpcyjnego.

6.1. Materiały i metody

Wszystkie sole wykorzystane w eksperymencie były odczynnikami o czystości „per analysis" i zostały zakupione w Avantor Performance Materials Poland S.A. Woda była oczyszczona przez system Millli-Q plus dostarczony przez Millipore, USA. Jej oporność wynosiła. 18,1 MΩcm. Przebadane zostały trzy stężenia soli – 0,005M, 0,01M oraz 0,02M.

Schematycznie układ eksperymentalny, z którego pomocą przeprowadzano badania przedstawiono na rysunku 6.1. Pole magnetyczne było generowane przez magnes stały, który pozostawał w bezpośrednim kontakcie z dnem naczynia teflonowego. Termometr został pokryty szczelnie taśmą teflonową, aby wykluczyć wszelką możliwość wpływu powierzchni metalu na przebieg eksperymentu. Temperatura była kontrolowana poprzez ciągłe przepuszczanie wody z termostatu przez system miedzianych rur szczelnie okalających teflonowe naczynie eksperymentalne i wynosiła 25ºC ± 1ºC. Układ odniesienia stanowił identyczny zbiornik ustawiony z dala od wszelkich magnesów.



Rysunek 6.1. Schematyczne przedstawienie układu pomiarowego.

Eksperyment przeprowadzany był w następujący sposób. 40mL roztworu węglanu sodu i chlorku wapnia (których stężenia były równe i wynosiły albo 0,005M albo 0,01M albo 0,02M) były ze sobą mieszane wewnątrz naczynia, którego układ schematycznie przedstawiony jest na rysunku 6.1. Pomiary przewodnictwa wykonywano co 30 sekund przez 75 minut (dla roztworów o stężeniu 0,01M i 0,02M) lub przez 120 minut (w przypadku roztworów 0,005M). Zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną w rozdziale 3. eksperyment ten bada wpływ magnetyzacji *in-situ* w niejednorodnym stałym polu magnetycznym generowanym przez stały magnes. W przypadku pomiarów przewodnictwa każdy punkt eksperymentalny to wartość średnia z od 3 do 8 niezależnych powtórzeń. Przed obliczeniem średniej wartości odstające zostały odrzucone przy pomocy testu Grubbsa [135].

Dodatkowy wgląd w przebieg procesu umożliwiły pomiary absorbancji roztworu, w którym dochodzi do wytrącania węglanu wapnia. Podczas przeprowadzania tego eksperymentu stosowano identyczną procedurę mieszania roztworów i pomiarów przewodnictwa jednocześnie cyklicznie pobierając niewielką objętość roztworu w celu pomiaru jego

absorbancji (ok. 1,5mL[37], na co składa się 1mL objętości kuwety pomiarowej oraz około 0,5mL objętości teflonowych rurek i pompy perystaltycznej umożliwiającej automatyzację procesu). W czasie pomiaru z wykorzystaniem spektrofotometru Carry 300 UV-Vis (wyprodukowanego przez firmę Varian) zbierano całe widmo w zakresie od 700 do 200 nm. Takie podejście pozwalało na monitorowanie jakości danych – wszelkie zaburzenia w przebiegu widma mogłyby świadczyć, na przykład o obecności pęcherzyków powietrza w przestrzeni pomiarowej. Jednocześnie kompleksowa analiza widma w tym zakresie pozwoliła na określenie, przy jakiej długości fali najlepiej analizować wyniki. Okazało się, że jest to długość fali 550nm i wszystkie dalsze dane dotyczące eksperymentu w tym rozdziale będą dotyczyły właśnie tej długości fali.

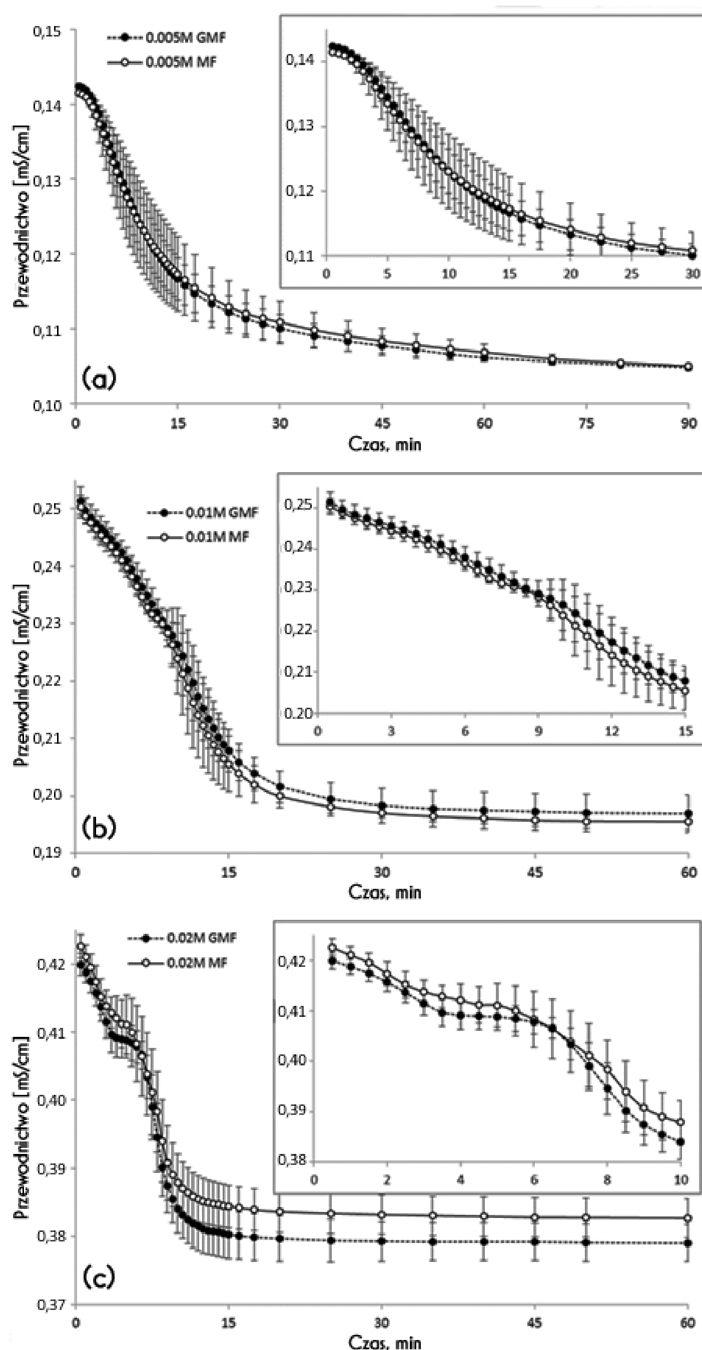
Po doprowadzeniu układu do stanu równowagi (czyli momentu, w którym przewodnictwo roztworu przestało się zmieniać, co oznaczało, że nie ubywa już jonów z roztworu, a więc nie zachodzi wytrącanie nierozpuszczalnego osadu uzyskany węglan wapnia przefiltrowano pod ciśnieniem na sączku celulozowym o średnicy porów 0,45μm, przemyto dwukrotnie 20mL wody destylowanej a następnie przez 48 godzin przechowywano w eksykatorze. Po wysuszeniu materiał został zbadany przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Quanta 3D FEG, FEI) oraz zostały zmierzone jego widma Ramana (inVia Reflex instrument, Renishaw, Wielka Brytania).

6.2. Wyniki i wnioski

Na rysunku 6.2 przedstawiono podstawowe dane zebrane w tym eksperymencie, tj. zmiany przewodnictwa roztworu w czasie. Wnioski odnośnie kinetyki procesu wytrącania węglanu wapnia można na tej podstawie wysuwać, ponieważ powstawanie nierozpuszczalnego produktu prowadzi do zmniejszenia ilości jonów zdolnych do przewodzenia prądu elektrycznego. W związku z tym ubytek przewodnictwa należy wiązać z powstawaniem lub wzrostem kryształów węglanu wapnia. Ogólnie proces powstawania drobnych kryształów można podzielić na dwa etapy – szybki proces nukleacji, a więc

[37] Taka objętość roztworu znajdowała się w czasie pomiaru poza naczyniem. Aby pomiar był jak najbardziej wiarygodny przez kuwetę przed pomiarem przepompowywano przez 15 sekund około 3mL roztworu, aby uniknąć zanieczyszczenia aktualnej próbki resztkami roztworu z poprzedniego pomiaru.

powstawanie drobnych kryształów oraz następujący po nim proces powolny, którym może być ostwaldowskie starzenie kryształów i/lub agregacja drobnych kryształów [2, 77, 148-149].



Rysunek 6.2. Zmiany przewodnictwa roztworu, w którym zachodzi wytrącanie węglanu wapnia – symbole otwarte pomiary w polu magnetycznym, symbole zamknięte to pomiary w polu geomagnetycznym; (a) roztwór powstały po zmieszaniu 40mL $CaCl_2$ o stężeniu 0,005M i 40mL Na_2CO_3 o stężeniu 0,005M; (b) roztwór powstały po zmieszaniu 40mL $CaCl_2$ o stężeniu 0,01M i 40mL Na_2CO_3 o stężeniu 0,01M; roztwór powstały po zmieszaniu 40mL $CaCl_2$ o stężeniu 0,02M i 40mL Na_2CO_3 o stężeniu 0,02M.

Te dwa procesy o różnej kinetyce są wyraźnie widoczne dla układów o stężeniu 0,01M i 0,02M (rysunek 6.2b oraz 6.2c). – w początkowym okresie obserwuje się szybki spadek przewodnictwa będący konsekwencją gwałtownego powstawania wielu drobnych kryształów oraz następujące po nim powolne osiąganie stanu końcowej równowagi, któremu odpowiada stopniowy wzrost kryształów. Jednocześnie warto zauważyć, że wyraźny wpływ pola magnetycznego na wartości przewodnictwa jest widoczny tylko w przypadku układu o stężeniu 0,02M. To pokazuje, że uzyskane wyniki eksperymentu będą, w przypadku badania wpływu pola magnetycznego na układy chemiczne, zależały nie tylko od wyboru badanego układu, ale także od jego parametrów (w tym wypadku od stężenia soli).

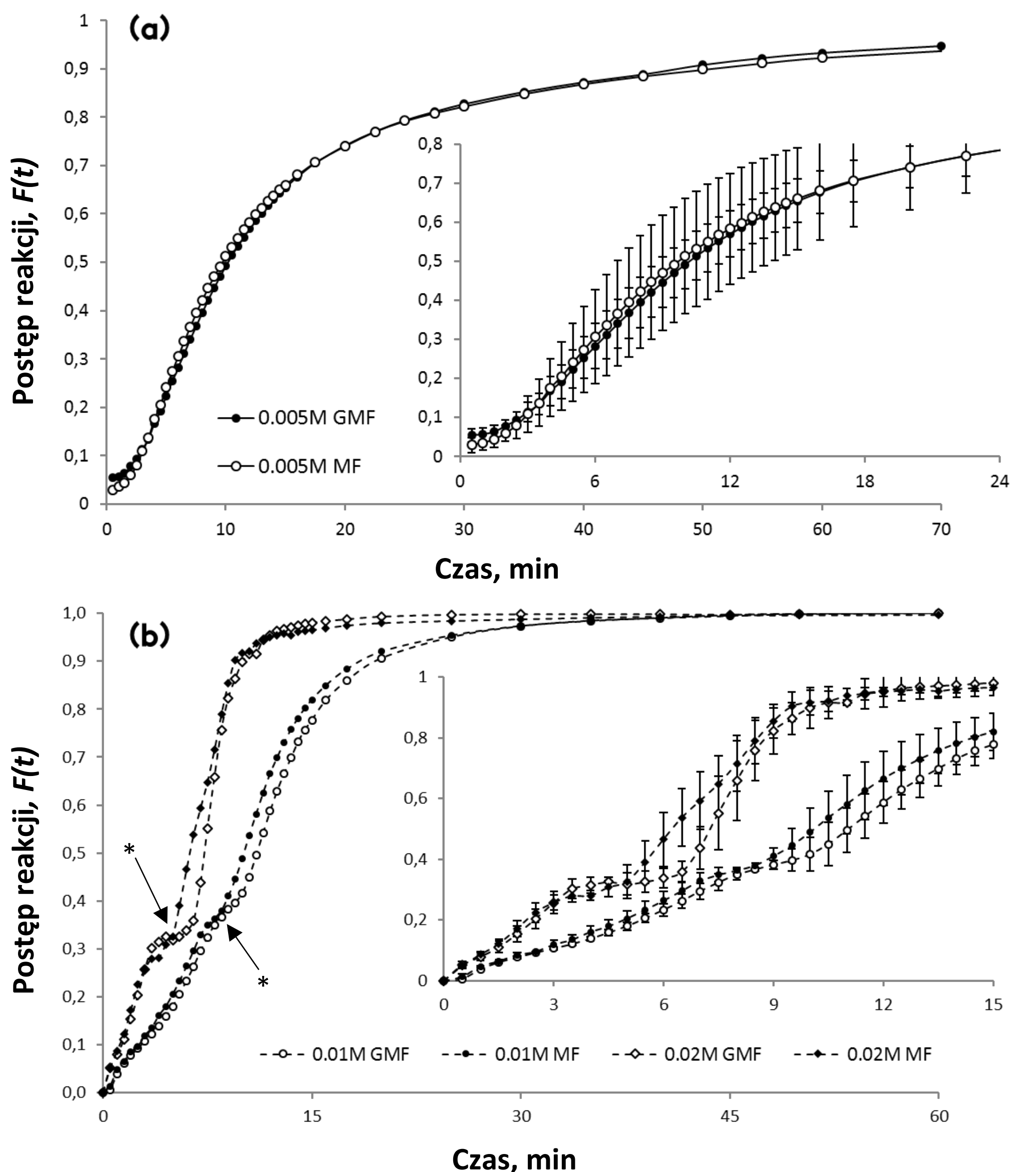
Dla dokładniejszego przeanalizowania kinetyki i mechanizmu procesu dane przewodnictwa przeliczono na tak zwany postęp reakcji w czasie *t*, oznaczany dalej *F(t)* i obliczany w oparciu o równanie:

$$F(t) = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_0 - \kappa_{eq}} \qquad (6.1)$$

gdzie κ oznacza przewodnictwo, natomiast *0, t* i *eq* w indeksie dolnym kolejno: wartości w chwili zmieszania roztworów, czas *t* dla którego obliczany jest postęp reakcji oraz wartość równowagową. Surowe dane po przeliczeniu na postęp reakcji zostały przedstawione na rysunku 6.3.

Zaletą stosowania postępu reakcji zamiast wartości przewodnictwa jest fakt, iż postęp reakcji oddaje przebieg reakcji niezależnie od początkowych i końcowych wartości przewodnictwa. W związku z tym nie tylko zmniejsza niepewności pomiarowe, ale także umożliwia porównanie procesów przebiegających w układach o różnych stężeniach soli.

Sparowany test t-Studenta [135] pokazuje, że pole magnetyczne przyspiesza proces wytrącania węglanu wapnia tylko w przypadku stężeń 0,01M i 0,02M. Choć wyraźnie należy zaznaczyć, że różnica jest statystycznie istotna jedynie dla pewnych przedziałów czasowych – pomiędzy 9 a 20 minutą dla roztworów o stężeniu 0,01M i pomiędzy 5,5 a 9 minutą dla roztworów o stężeniu 0,02M. W obu tych przypadkach odpowiada to przemianom zachodzącym dla postępu reakcji w przedziale 0,35-0,9, co każe postulować, iż ekspozycja na pole magnetyczne wpływa raczej na wzrost kryształów a nie nukleację, która ma miejsce na samym początku badanego procesu (w przedziale najniższych postępów reakcji).



Rysunek 6.3. Postęp reakcji wytrącania węglanu wapnia w czasie; (a) dane dla roztworu o początkowym stężeniu soli 0,005M; (b) dane dla układów o początkowym stężeniu soli 0,01M i 0,02M; plateau (o których mowa w tekście) oznaczono *

Warto także zaznaczyć, iż przebieg krzywych na rysunku 6.3. silnie zależy od stężenia soli. Na przykład dla stężeń 0,01M i 0,02M obserwowane są pewne wypłaszczenia na wykresie (nazywane dalej *plateau*, odpowiednio pomiędzy 7 a 9 i 3,5-5,5 minutą). Nie ma ich zaś w układzie o stężeniu 0,005M. Na tej podstawie można wnioskować o tym, że ogólny mechanizm wytrącania będzie silnie zależał od stężenia soli. Co więcej – obecność jakiegokolwiek efektu ekspozycji na pole magnetyczne również będzie zależała od stężenia soli (a więc i od mechanizmu precypitacji). Liczne prace dowodzą, iż wpływ pola

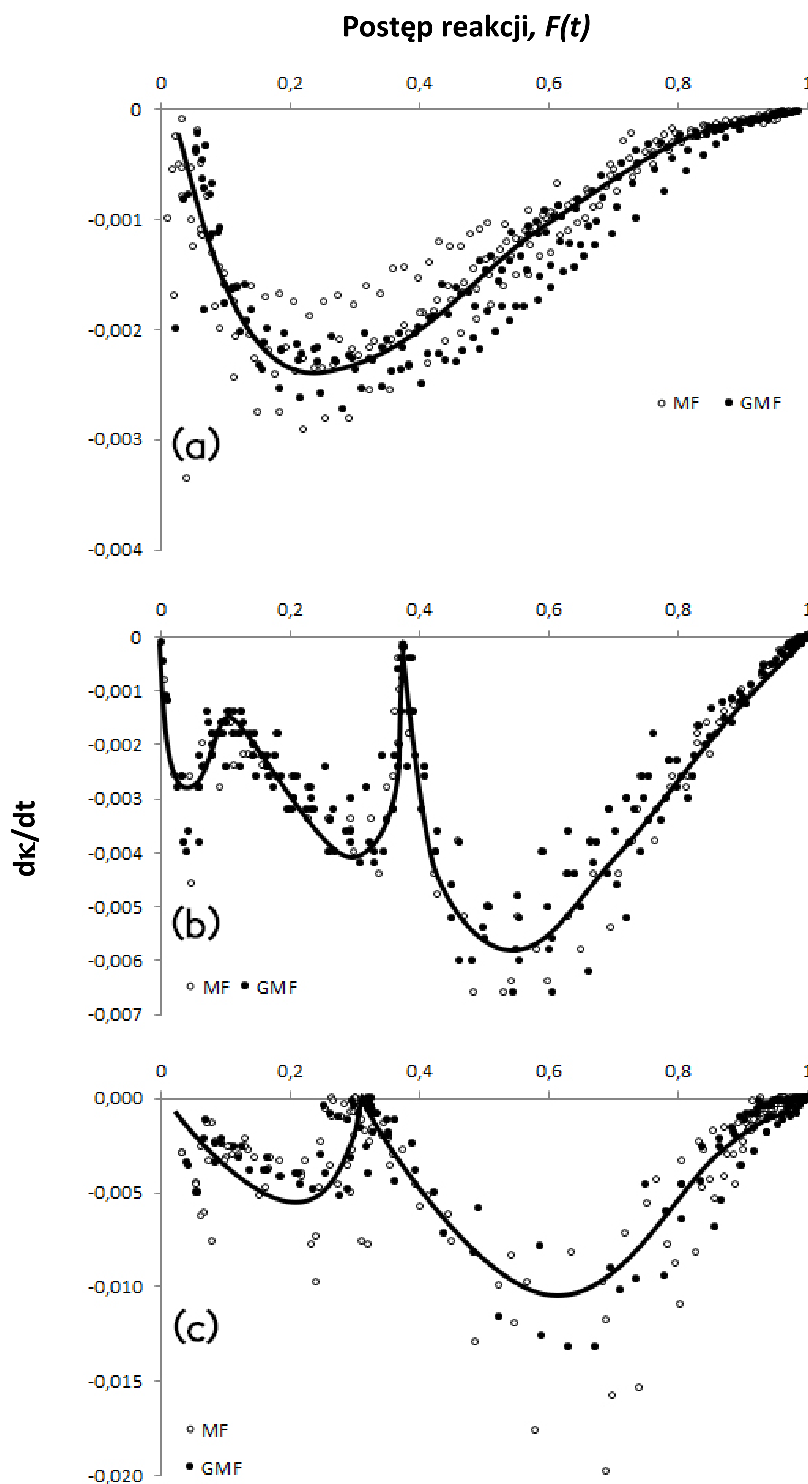
magnetycznego jest w wielu przypadkach tym silniejszy, im dłużej dany układ jest wystawiony na działanie pola [5, 77, 95]. Proces przebiegający w układzie, w którym stężenie soli jest najmniejsze przebiega najwolniej. Pole magnetyczne ma więc w tym przypadku „najwięcej czasu" aby efekt jego działania stał się widoczny. Jednak nie zaobserwowano żadnego efektu. Świadczy to o tym, o czym wspomniano już we wcześniejszej części tej pracy na podstawie dostępnej literatury naukowej – nie tylko rodzaj badanego układu decyduje o tym czy pole magnetyczne będzie wpływało na jego właściwości, ale także parametry charakteryzujące ten układ. W efekcie badając wpływ pól magnetycznych na te same układy, ale wykorzystując na przykład roztwory o różnych stężeniach można dojść do sprzecznych wniosków co do samego istnienia wpływu pola magnetycznego.

Wracając do zaobserwowanych plateau - zarówno w przypadku roztworu o stężeniu 0,02M jak i 0,01M przypadają one na podobny przedział postępu reakcji. Co więcej, koniec plateau to początek przedziału czasu, dla którego wpływ pola magnetycznego zaczyna być statystycznie istotny (na podstawie sparowanego testu t-Studenta). To zaś jeszcze raz sugeruje związek mechanizmu procesu wytrącania węglanu wapnia z istnieniem jakiegokolwiek wpływu pola magnetycznego na ten proces.

Dalsza analiza mechanizmu uwzględniała obliczenie pierwszej pochodnej przewodnictwa względem czasu. $d\kappa/dt$ było obliczone numerycznie a następnie wykreślone w funkcji postępu reakcji – odpowiednie wykresy przedstawia rysunek 6.4. Przebieg otrzymanych zależności pozwala na dokładną analizę kinetyki i mechanizmu procesu. Umożliwia między innymi analityczne wskazanie plateau na zależnościach przedstawionych na rysunku 6.3. – w zakresie, w którym one występują pochodna będzie przyjmowała wartość równą zero. Na tej podstawie, opierając się o rysunek 6.4 można wskazać wyraźnie, że plateau w układzie 0,01M przypada na postęp reakcji równy około 0,37 zaś w przypadku układu 0,02M na zakres od około 0,28 do 0,33[38]. Jednocześnie, niezbędnym jest wyraźne podkreślenie, iż na podstawie zebranych danych nie zaobserwowano żadnego wpływu pola magnetycznego na zależności przedstawione na rysunku 6.4. W związku z tym pole

[38] Średnia wartość to 0,31.

magnetyczne najprawdopodobniej nie wpływa na mechanizm wytrącania węglanu wapnia z roztworów wodnych.



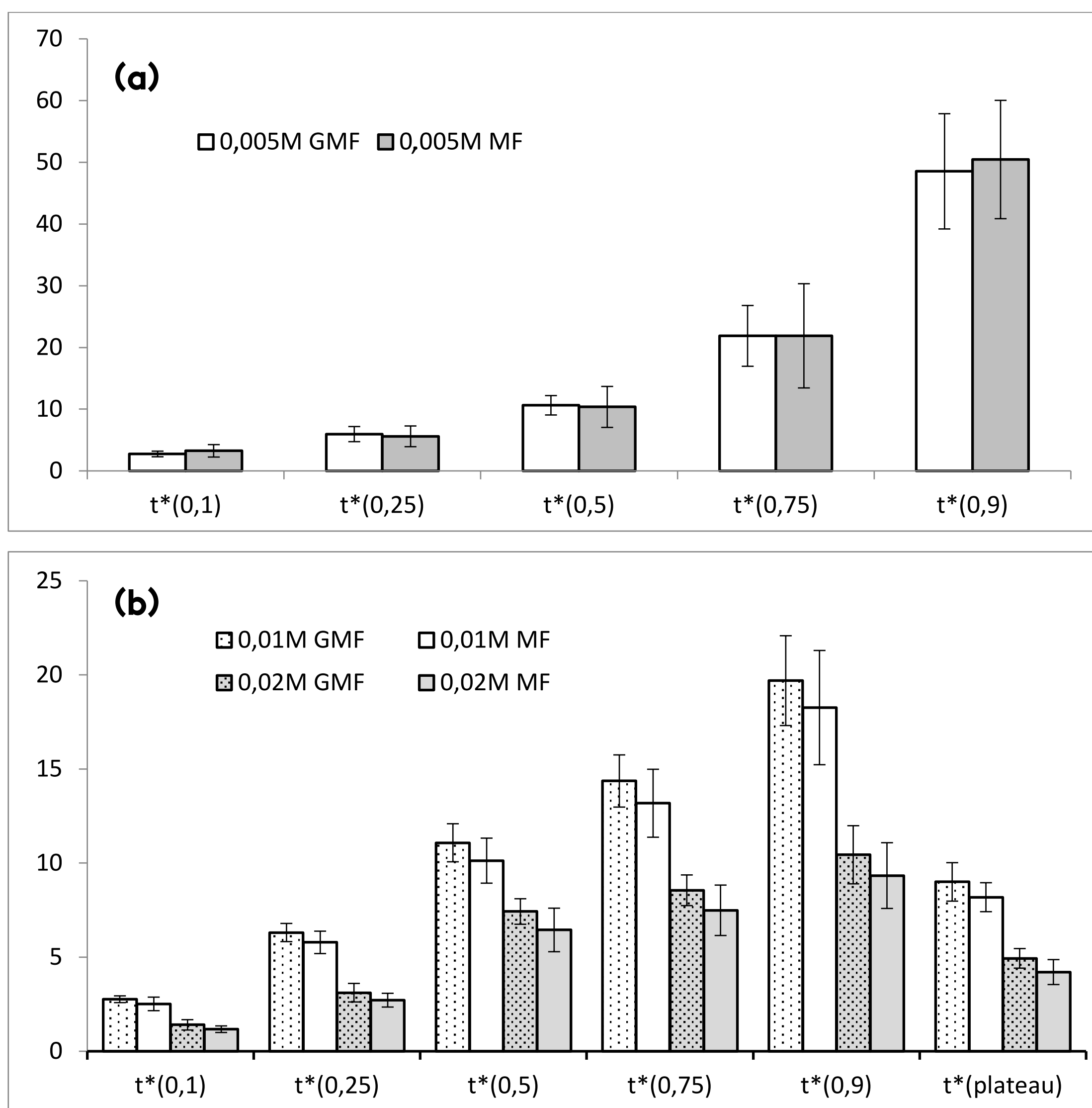
Rysunek 6.4. „Krzywe mechanizmu" – to jest zależność pierwszej pochodnej przewodnictwa roztworu badanego po czasie w funkcji postępu reakcji; (a) początkowe stężenie soli równe 0,005M; (b) początkowe stężenie soli równe 0,01M; (c) początkowe stężenie soli równe 0,02M.

Przebieg zależności zaprezentowanych na rysunku 6.3 i rysunku 6.4 uniemożliwia jednoznaczne dopasowanie jakiegokolwiek prostego modelu kinetycznego, jednak można na podstawie wszystkich wspomnianych faktów jednoznacznie zasugerować, iż obecność jonów wapnia i jonów węglanowych nie jest warunkiem wystarczającym, aby zaobserwować wpływ pola magnetycznego na wytrącanie węglanu wapnia (w układzie 0,005M nie zaobserwowano żadnego wpływu) – niezbędnym jest, aby precypitacja przebiegała według konkretnego mechanizmu, którego pole magnetyczne nie zaburza. Ma to miejsce dopiero powyżej pewnego krytycznego stężenia soli w roztworze. Niemożność zastosowania modeli kinetycznych znacząco ogranicza repertuar dalszych, rzeczowych, matematycznych analiz uzyskanych danych. W związku z tym, aby móc wymiernie porównać kinetykę procesów wyznaczono czasy, w których reakcja osiągnęła określoną wartość postępu: 0,1 (czyli 10%), 0,25, 0,5, 0,75 i 0,9. Dla oznaczenia czasu, w którym osiągnięto dany postęp reakcji wykorzystano $t^*(X)$, gdzie X oznacza właśnie konkretny postęp reakcji. W układach 0,01M i 0,02M dodatkowo uwzględniono czas wystąpienia plateau. Uzyskane dane przedstawiono na rysunku 6.5.

Proste obliczenia matematyczne pokazują, że w przypadku układów 0,01M i 0,02M ekspozycja na pole magnetyczne generowane przez magnes stały zmniejsza czas niezbędny do osiągnięcia konkretnego postępu reakcji o odpowiednio 8% i 13%. Wartości te pozostają stałe praktycznie w całym zakresie rozpatrywanych postępów reakcji, nawet dla wartości skrajnie niewielkich, takich jak 0,1, dla których surowe dane przewodnictwa charakteryzowały się najmniejszą powtarzalnością i największym rozrzutem. Co prawda dla żadnego pojedynczego postępu reakcji różnica nie jest statystycznie istotna, jednak po przeprowadzeniu sparowanego testu t-Studenta można z 95% pewnością stwierdzić, iż dla całego zestawu danych pole magnetyczne rzeczywiście przyspiesza wytrącanie węglanu wapnia w badanym układzie.

W oparciu o te obserwacje można postawić wiarygodną hipotezę, jakoby pole magnetyczne wpływało w zauważalny sposób na wytrącanie węglanu wapnia w warunkach dynamicznych, to znaczy takich, gdy układ znajduje się daleko od swojego stanu równowagi. Ponadto, zakładając, iż różnica pomiędzy przewodnictwem początkowym a końcowym jest wprost proporcjonalna do ilości wytrąconego węglanu wapnia w żadnym z przypadków nie zaobserwowano statystycznie istotnej różnicy pomiędzy wartością w polu

magnetycznym i bez pola magnetycznego. Nie pozwala to jednak stwierdzić z całą pewnością, że pole magnetyczne nie wpływa na równowagę w tym układzie, ponieważ nie monitorowano proporcji pomiędzy produktem wytrącania homogenicznego (w objętości roztworu) i heterogenicznego (na ściankach naczynia, mieszadle etc.). Możliwym jest więc, że pole magnetyczne „faworyzowało" jeden z procesów kosztem drugiego nie zmieniając całkowitej ilości osadu po osiągnięciu stanu równowagi.



Rysunek 6.5. Różnice w czasie niezbędnym do osiągnięcia danego postępu reakcji; (a) układ o stężeniu początkowym soli 0,005M; (b) układy o stężeniu początkowym soli 0,01M i 0,02M (z dodatkowo uwzględnionym czasem do osiągnięcia plateau).

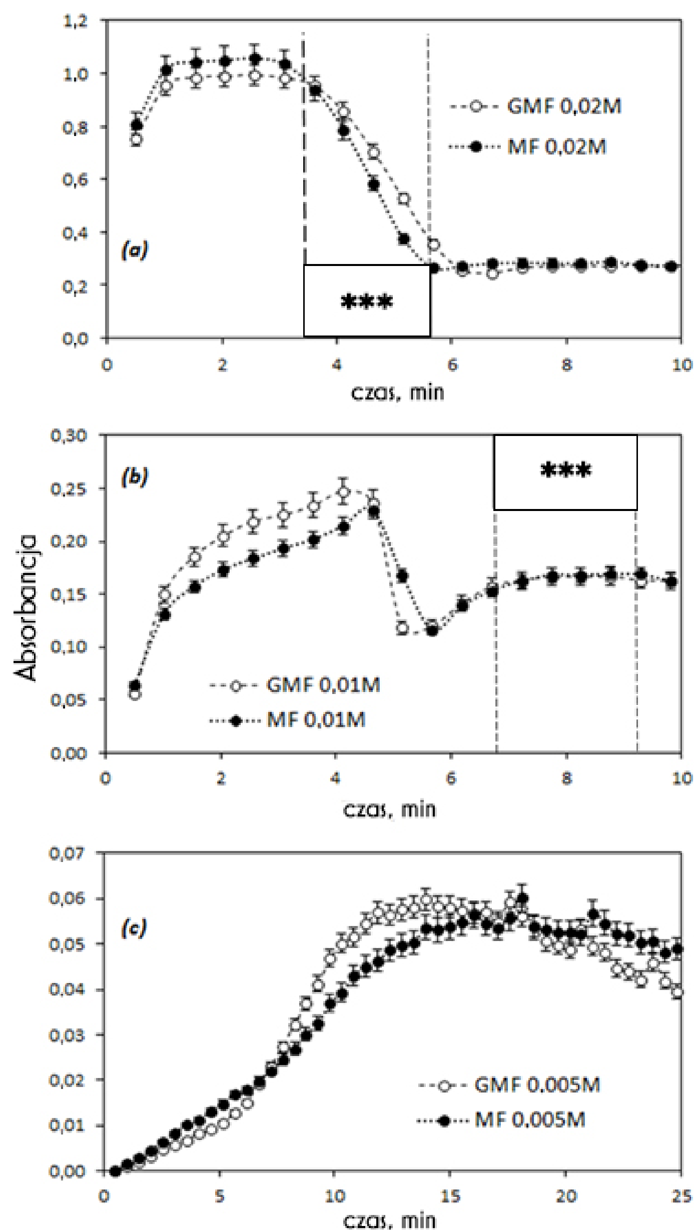
Podsumowując ten fragment dyskusji wyników, szczególnie istotnym jest tu stwierdzenie, że wpływ pola magnetycznego na wartości równowagowe jest widoczny dopiero przy dużych stężeniach początkowych soli (co przekłada się na duże[39] stężenia w równowadze pomiędzy jonami a osadem) oraz że nie ma przesłanek mogących świadczyć, że **pole magnetyczne na tym etapie zaburza mechanizm procesu. Najprawdopodobniej zaobserwowany wpływ pola magnetycznego to konsekwencja wpływu tego pola na parametry równowagowe** (dyfuzja, tempo wzrostu/rozpuszczania kryształów lub powstawanie takich samych ilości substancji o różnych formach krystalograficznych), co przekłada się na nieznaczne zmiany kinetyki procesu. Spostrzeżenie to okaże się być pomocnym w momencie dyskutowania wpływu pola magnetycznego na proces adsorpcji żółcieni metanilowej na węglu aktywnym, gdzie stwierdzono podobne zachowanie się układu.

Częścią tego eksperymentu były także pomiary absorbancji roztworów, w których zachodzi precypitacja. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 6.6. Umożliwiają one dodatkowy wgląd w przebieg procesu, ponieważ absorbancja zależeć będzie w tym przypadku od ilości cząsteczek stałych na drodze optycznej wiązki światła. Większa absorbancja będzie świadczyła o większej ilości cząsteczek ciała stałego w roztworze.

W każdym z przypadków początkowo obserwuje się stopniowy wzrost absorbancji, która po osiągnięciu wartości maksymalnej zaczyna stopniowo spadać. Ten stopniowy spadek jest najprawdopodobniej konsekwencją rekrystalizacji – drobne kryształy stopniowo się rozpuszczają a następnie ponownie wytrącają tym razem jednak na powierzchni większych drobin. Te stopniowo rosną opadając na dno [76-77, 150]. Ponadto taki analog dojrzewania ostwaldowskiego emulsji w przypadku kryształów prowadzi do zmniejszenia sumarycznej ich liczby w zawiesinie, co przekładałoby się właśnie na spadek absorbancji. W przypadku układu 0,02M stopniowy spadek ma miejsce dokładnie w tym samym czasie, kiedy na krzywych przewodnictwa i postępu reakcji występuje plateau, co każe sugerować, iż mamy wówczas do czynienia ze swoistym stanem *quasi*-równowagi. Począwszy od 6-7 minuty nie

[39] Oczywiście jak na ten konkretnie przebadany układ

obserwuje się żadnego wpływu pola magnetycznego na absorbancję roztworu, w którym zachodzi krystalizacja[40].

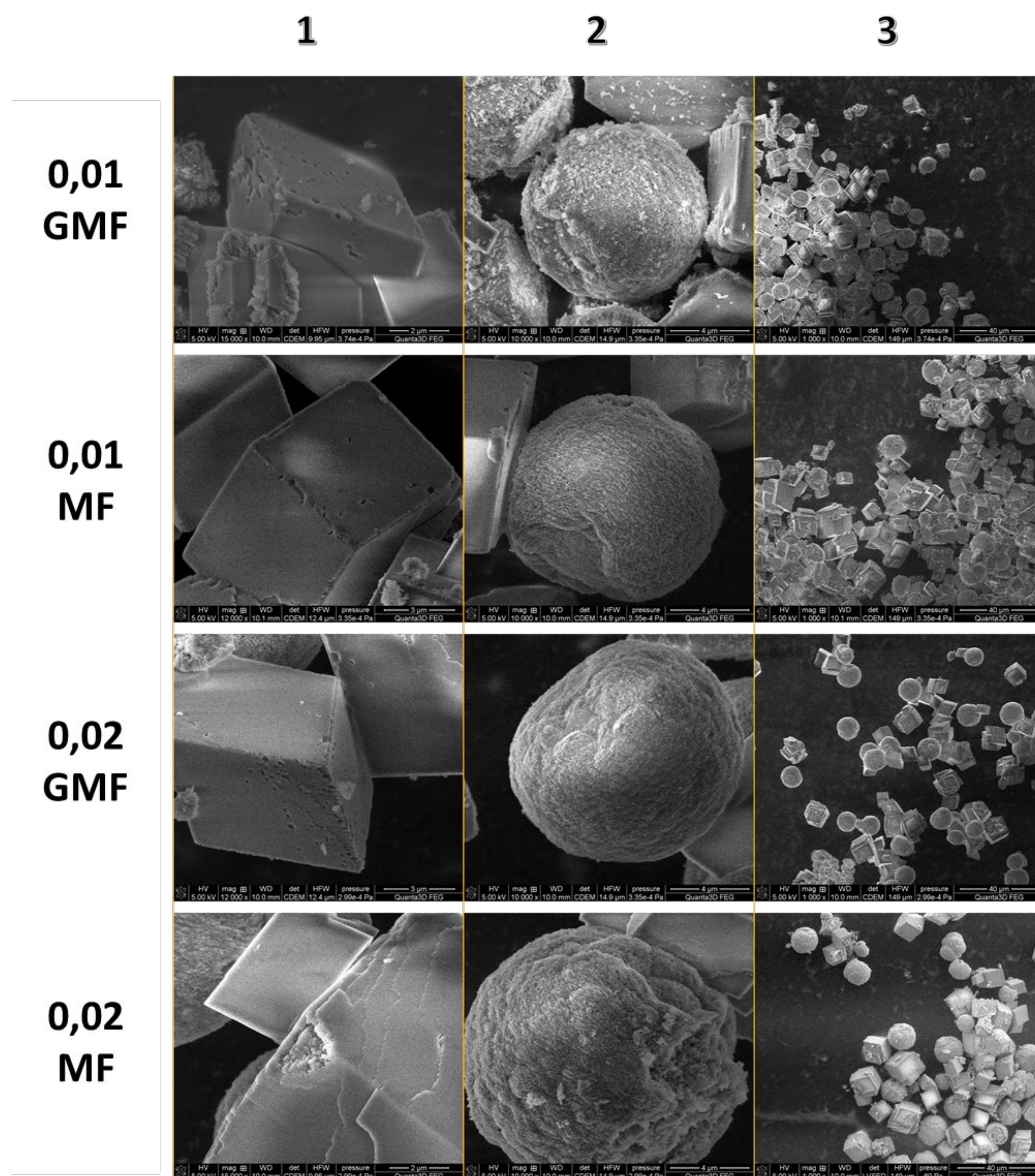


Rysunek 6.6. Zmiana absorbancji roztworów, w których zachodzi wytrącanie węglanu wapnia w funkcji czasu; (a) układ o początkowym stężeniu soli 0,02M; (b) układ o początkowym stężeniu soli 0,01M; (c) układ o początkowym stężeniu soli 0,005M; (***) wskazano także zakres, w którym na krzywej przewodnictwa (a więc i postępu reakcji) obserwowano plateau (patrz rysunek 6.2 i rysunek 6.3.).

---

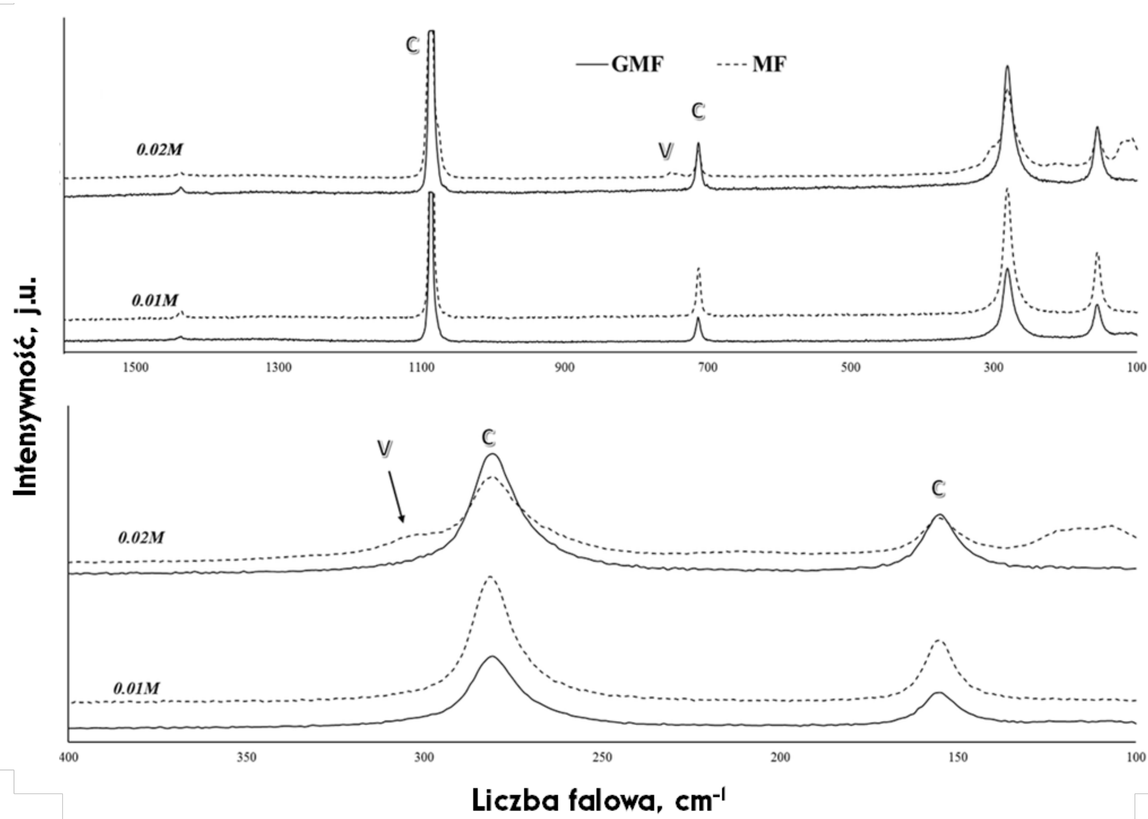
[40] Dla układu 0,005M wartości są bardzo małe przez co drobne różnice miejscami wykraczające poza niepewności pomiarowe nie dają podstaw do szerszego komentarza, zwłaszcza, że nie zaobserwowano żadnych innych oznak wpływu pola magnetycznego na ten układ.

Wykonano także zdjęcia uzyskanych kryształów przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (rysunek 6.7.) oraz zebrano widma Ramana dla wysuszonych kryształów (rysunek 6.8).



Rysunek 6.7. Obrazy SEM uzyskanych kryształów węglanu wapnia; (1) powiększenie 50000x; (2) powiększenie 15000x; (3) powiększenie 1000x.

We wszystkich przypadkach wyraźnie widać, że uzyskane ciało stałe to mieszanina sferycznych i kubicznych kryształów o zbliżonych rozmiarach. Pierwsze zwykle utożsamia się z waterytem drugie z kalcytem. Zarówno w przypadku układu 0,01M, jak i 0,02M kryształy uzyskane w obecności pola magnetycznego wydają się większe a ich kształt jest nieco bardziej sferyczny, co sugerowałoby postawanie waterytu, jednak na widmie Ramana pasma charakterystyczne dla waterytu zostały namierzone tylko w przypadku próbki wytrąconej w polu magnetycznym w układzie o początkowym stężeniu soli 0,02M. W związku z tym nawet jeśli te sferyczne kryształy nie są waterytem można zasugerować, że ekspozycja na pole magnetyczne sprzyja wytrącaniu waterytopodobnych kryształów węglanu wapnia.



Rysunek 6.8. Widmo Ramana kryształów węglanu wapnia wytrąconych z roztworów o stężeniach początkowych 0,01M i 0,02M; litery C i V wskazują, kolejno, pasma charakterystyczne dla kalcytu i waterytu.

Według części prac mechanizm wytrącania węglanu wapnia z roztworu zależy od przesycenia tego roztworu [90, 151-152] i w przypadku dużego przesycenia składa się

z trzech etapów. Są nimi: (1) utworzenie się amorficznej lub żelowej fazy, (2) utworzenie się metastabilnej fazy, którą w niższych temperaturach – takich jak w tym eksperymencie – jest wateryt, zaś w wyższych aragonit oraz (3) transformacja fazy metastabilnej w kalcyt. Przyjmując prawdziwość takiego mechanizmu można na podstawie zaprezentowanych danych przedstawić spójne wyjaśnienie obserwowanych zjawisk.

Początkowy wzrost absorbancji roztworu odpowiada procesowi nukleacji, w którym powstaje dużo drobnych, najprawdopodobniej amorficznych kryształów. Następujący później spadek absorbancji jest związany z powstawaniem fazy metastabilnej. Zjawisku temu towarzyszy bowiem zwykle wzrost rozmiarów kryształów obecnych w roztworze [77]. Występowaniem fazy metastabilnej można również wyjaśnić obecność plateau na krzywej przewodnictwa i postępu reakcji. Wateryt jest bowiem lepiej rozpuszczalny niż kalcyt – w związku z tym etap, w którym on powstaje w dużych ilościach jest równocześnie etapem, w którym sumarycznie wytrąca się niewiele ciała stałego. Termodynamicznie jednak bardziej stabilny jest kalcyt. W momencie, gdy pojawiają się pierwsze kryształy kalcytu rozpoczyna się ich szybki wzrost (pamiętajmy bowiem, że jest to gorzej rozpuszczalna forma krystalograficzna węglanu wapnia w porównaniu do waterytu), co wiąże się z dalszym spadkiem przewodnictwa. Wpływ pola magnetycznego jest już najprawdopodobniej widoczny na tym etapie. Dane sugerują, że ekspozycja na pole skutkuje nie tylko szybszym wytrącaniem, ale także zmianami jeżeli chodzi o równowagę pomiędzy fazą metastabilną (waterytem) a termodynamicznie stabilnym kalcytem. Pole magnetyczne najprawdopodobniej przesuwa nieznacznie równowagę w kierunku waterytu. Można powiedzieć, że przeciwdziała transformacji będącej trzecim etapem zaproponowanego w literaturze mechanizmu, który był omówiony powyżej [153].W efekcie można ogólnie stwierdzić, iż pole magnetyczne nie wpływa najprawdopodobniej na proces nukleacji, ale raczej na wzrost kryształu, jego ostwaldowskie starzenie i przejście pomiędzy fazami krystalograficznymi stabilizując nieznacznie powstawanie waterytu[41]. Takie kompleksowe wyjaśnienie jest zgodne z innymi publikacjami dotyczącymi tego zjawiska [153]. Pokazano między innymi, że wpływ pola magnetycznego należy przypisywać oddziaływaniu z cząstkami stałymi w roztworze, a nie roztworem samym sobie [111-113, 154]. Według

---

[41] Czy raczej – przeciwdziałając w niewielkim stopniu przejściu waterytu w kalcyt.

prac Higashitaniego [97] pole magnetyczne skutkuje zwiększeniem grubości warstwy zaadsorbowanej na powierzchni ciała stałego[42] – obserwuje się wzrost pozornego rozmiaru cząstek koloidalnych oraz zmiany w potencjale dzeta. Zjawiska związane z pogrubieniem tej warstwy mogą przeciwdziałać rozpuszczeniu powstałego waterytu, a więc i przeciwdziałać jego późniejszej rekrystalizacji jako kalcyt.

Z drugiej strony w badanym układzie obserwuje się szybszą krystalizację w obecności pola magnetycznego. Nie stoi to jednak w sprzeczności z przedstawioną do tej pory dyskusją mechanizmu. Szybsza kinetyka jest najprawdopodobniej konsekwencją szybszego wzrostu powstałych już kryształów kalcytu. Rodriguez-Blanco i współpracownicy [153] zasugerowali bowiem, że przyspieszenie to może być konsekwencją zmiany energii aktywacji procesu w polu magnetycznym. Będąc precyzyjnym – istnieją wg nich przesłanki potwierdzające, że ekspozycja układu na pole magnetyczne zmniejsza energię aktywacji niezbędną do wzrostu kryształu. Jest to spostrzeżenie spójne z zaprezentowanymi danymi, tym bardziej, że ci sami badacze dowodzą, iż rozpuszczanie waterytu i wzrost kryształów kalcytu należy w przypadku wytrącania węglanu wapnia traktować jako dwa niezależne procesy. Nic nie stoi więc na przeszkodzie, aby pole magnetyczne stabilizowało powstający wateryt i jednocześnie przyspieszało wzrost kryształów kalcytu. Fakt, iż nie zaobserwowano żadnego wpływu pola magnetycznego na precypitację z roztworu o stężeniu 0,005M świadczy najprawdopodobniej o tym, że nie zostało w tym układzie osiągnięte odpowiednie przesycenie roztworu, aby trzyetapowy mechanizm mógł zajść. W związku z tym pole magnetyczne „nie miało na co zadziałać".

Można oczywiście przedstawić alternatywne wyjaśnienia zaobserwowanych zależności – na przykład odwołać się do postulowanych przez część badaczy: zmian w strukturze wiązań wodorowych, co mogłoby wpływać na transport w układzie [117] lub stabilizację nanopęcherzyków powietrza w roztworze, które wpływają na proces [96]. Jednak w świetle dostępnych danych eksperymentalnych owe zjawiska tłumaczyłyby zaledwie część wyników i jednocześnie niemal w całości opierałyby się na hipotezach. W związku z tym zostaną one pominięte.

[42] Zwykle chodzi o cząsteczki organiczne lub jony, ale w teorii może to być nawet warstwa związanych z powierzchnią dipoli wody.

Wnioski z tego etapu badań można w skrócie przedstawić następująco:

(i) Mechanizm wytrącania węglanu wapnia z roztworu chlorku wapnia i węglanu sodu silnie zależy od początkowego stężenia soli;

(ii) Pole magnetyczne nie wpływa na wydajność procesu ani na mechanizm, według którego ów proces zachodzi;

(iii) Pole magnetyczne wpływa na kinetykę procesu w układach 0,01M i 0,02M – precypitacja w polu magnetycznym zachodzi szybciej;

(iv) Efekt związany z ekspozycją układu na pole magnetyczne (przejawiający się różnicami w przewodnictwie roztworów, w których zachodzi wytrącanie węglanu wapnia) jest wyraźny i statystycznie istotny tylko w pewnych przedziałach czasu – od 5 do 9 minuty oraz od 9 do 20 minuty odpowiednio dla układu 0,02M i 0,01M;

(v) Z punktów (ii), (iii) i (iv) wynika, że pole magnetyczne wpływa raczej na wzrost kryształów niż na ich nukleację – przyspieszając wzrost kalcytu i jednocześnie stabilizując wateryt – potwierdzają to zdjęcia SEM, na których kryształy otrzymane w polu magnetycznym są większe i nieco „bardziej sferyczne”[43];

(vi) Wateryt został eksperymentalnie wykryty (spektroskopia Ramana) tylko w materiale uzyskanym z roztworu o stężeniu 0,02M, dla którego proces przebiegał w polu magnetycznym;

(vii) Powyższe wnioski dotyczące wpływu pola magnetycznego nie stosują się do układu 0,005M, dla którego nie zaobserwowano żadnego efektu. Najprawdopodobniej w tym wypadku mamy do czynienia ze zbyt małym przesyceniem, w związku z tym wytrącanie przebiega według mechanizmu, na który pole magnetyczne nie wpływa w żaden sposób).

---

[43] Zarówno w polu magnetycznym jak i bez niego zachodzą dokładnie takie same procesy, ale najprawdopodobniej zmienia się ich kinetyka. Stwierdzenie o niezmienności mechanizmu dopuszcza różnice w kinetykach poszczególnych jego etapów – to znaczy, że zachodzą kolejno te same zjawiska, ale z inną szybkością.

Rozdział 7.

Opracowanie procedury statystycznej analizy danych adsorpcyjnych – algorytm wyboru izotermy adsorpcji

Coraz częściej w publikacjach naukowych [155-158] zwraca się uwagę na konieczność zaawansowanej analizy danych eksperymentalnych – zwłaszcza, zważywszy na możliwości obliczeniowe dzisiejszych komputerów. Biorąc pod uwagę czas niezbędny do przeprowadzania obliczeń pożądanym jest nie tylko dopasowywanie do danych eksperymentalnych nieliniowych modeli teoretycznych (o czym wspomniano wcześniej już wielokrotnie), ale także przeprowadzenie estymacji niepewności parametrów dopasowania modelu. W tym celu rutynowo stosuje się metody opisane w rozdziale 4. niniejszej pracy.

Niestety, przeważnie dyskusja wyników w przypadku eksperymentów adsorpcyjnych jest pozbawiona rozbudowanego aspektu analizy danych. Dodatkowo ciągle nagminne jest używanie liniowych postaci izoterm, co wiąże się z transformacją błędów, to zaś w sposób wymierny może wpływać na wnioski wyciągane z eksperymentu. Bardzo rzadko można dotrzeć do prac, które estymują także niepewność parametrów izoterm, co mogłoby w sposób bezsprzeczny dowieść różnic pomiędzy procesami, które przebiegają w porównywanych ze sobą układach. Co więcej – takie systematyczne podejście mogłoby ułatwić porównywanie wyników uzyskiwanych przez różne grupy badaczy pracujące w oddalonych od siebie ośrodkach naukowych.

W związku z tym w tym rozdziale zostanie zaproponowana metoda statystycznej analizy danych adsorpcyjnych, która uwzględnia procedurę ułatwiającą wybór modelu opisującego proces adsorpcji oraz sposób graficznej prezentacji przedziałów ufności uzyskanych parametrów dla przypadku izoterm dwuparametrowych (który bez problemu można przekształcić na potrzeby dowolnej liczby parametrów kosztem zwiększenia czasu obliczeń lub nieznacznego zmniejszenia ich dokładności). W niniejszym rozdziale omówione zostaną tylko podstawowe wnioski z przeprowadzonej analizy danych. Więcej szczegółów – w tym komentarz dotyczący zastosowanych testów statystycznych znajduje się w Dodatku A do niniejszej pracy.

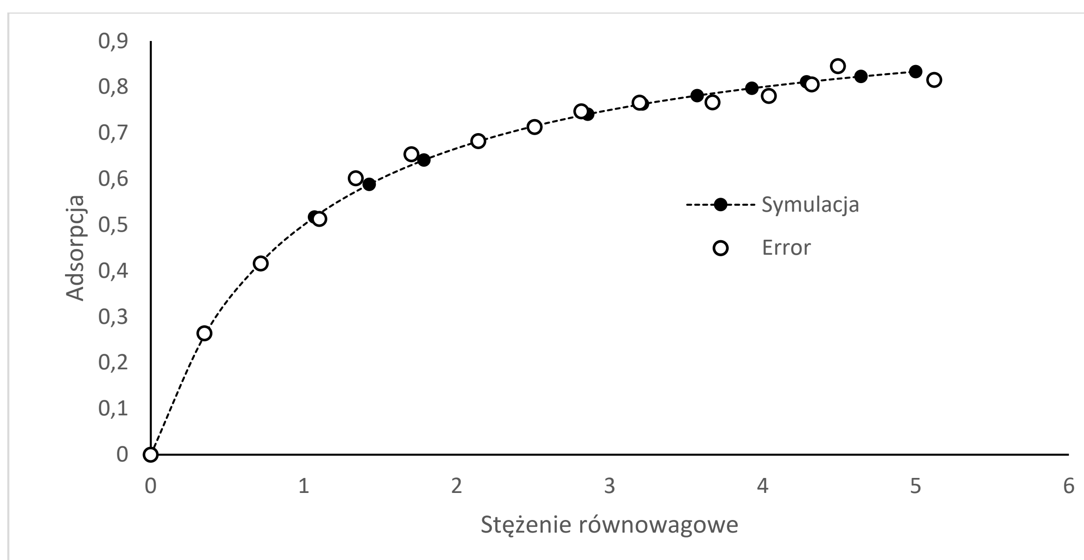
Dane wykorzystane na tym etapie są efektem symulacji izotermy Langmuira, Freundlicha, Sipsa, Jovanovica oraz Fowlera-Guggenheima, które są opisane, kolejno równaniami: (2.3), (2,4), (2.9), (2.11) i (2.15). W każdym z przypadków założono, że

parametry izotermy są liczbami bliskimi jedności – np. dla izotermy Langmuira zarówno pojemność monowarstwy, jak i stała termodynamiczna, *k,* wynosiły 1.

Po obliczeniu wartości adsorpcji dla 14 stężeń równowagowych na punkty nałożono skorelowane błędy charakteryzujące się rozkładem normalnym o średniej 0 i odchyleniu standardowym 2,5%. Adsorpcja była obliczana w oparciu o identyczną metodę jak w eksperymencie rzeczywistym – to jest na podstawie różnicy pomiędzy stężeniem początkowym i równowagowym adsorbatu:

$$a = \frac{V(c_0 - c_{eq})}{m} \tag{7.1}$$

W równaniu tym c_0 i c_{eq} oznaczają kolejno stężenie początkowe adsorbatu i stężenie równowagowe, V oznacza objętość roztworu a m masę adsorbentu. Dzięki takiemu podejściu możliwe było przeprowadzenie analiz na niedoskonałych danych – podobnych do tych zwykle uzyskiwanych w rzeczywistych eksperymentach adsorpcyjnych (patrz rysunek 7.1). W procesie analizy danych korzystano głównie z języka programowania R – wersji 3.4.0 przeznaczonej dla 68-bitowego systemu operacyjnego Windows.



Rysunek 7.1. Graficzne przedstawienie danych (dokładnych – zamknięte symbole i tych, na które nałożono błąd – otwarte symbole) poddanych dalszej analizie według zaproponowanego algorytmu analizy danych. Przypadek izotermy Langmuira.

Następnie do danych na które nałożono błędy dopasowano modelowe izotermy dokonując optymalizacji bezpośrednio do nieliniowych postaci odpowiednich równań.

Zastosowana funkcja w języku R opierała się o algorytm Gaussa-Newtona. W przypadkach izoterm czteroparametrowych, aby uzyskać wiarygodne wyniki, zaproponowano wstępnie dopasowane parametry jako wartości startowe dla programu. Uzyskano je z dodatku Solver do programu Microsoft Excel. Końcowy efekt obliczeń dla każdej rozpatrywanej izotermy zebrany był w tabeli analogicznej do tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Zestaw danych uzyskanych w wyniku dopasowywania modelu Langmuira do danych uzyskanych z izotermy Langmuira po nałożeniu na nie błędu. Oznaczenia są zgodne z tymi w tekście (oraz z tymi przedstawionymi w rozdziale 4).

LANGMUIR			
am	0,9835	k	1,0658
SoS	0,003403		
SW		**GQa**	
p	0,1991	GQ	1,2087
W	0,9209	p	0,4269
t-Stud		**GQs**	
T	-0,0618	GQ	1,3353
p	0,9515	p	0,3843
R^2	0,9956	Δ	
R_a^2	0,9949		1
R_{corr}^2	0,9953		
AIC	-77,2997	w_i	
AIC_{corr}	-76,2997		0,4626
BIC	-75,1756		

Z tabeli tej można odczytać wszystkie najważniejsze cechy dopasowania danego modelu do konkretnych danych. W białym polu znajdują się uzyskane parametry izotermy oraz minimalizowany parametr dopasowania, którym była suma kwadratów reszt (*SoS*). Pola, których tło jest zielone, żółte i niebieskie opisują cechy dopasowania, o których była mowa w rozdziale 4., kolejno: normalność rozkładu reszt (test Shapiro-Wilka), hetero-/homoskedastyczność reszt (test Goldfelda-Quandt'a) oraz wartość oczekiwaną reszt równą zero (dwustronny test t-Studenta). W części, której tło jest szare znalazły się miary zgodności dopasowania modelu do danych eksperymentalnych, w oparciu o które można dokonać wyboru optymalnego modelu.

Ostatecznie, spośród wszystkich przebadanych estymatorów najwyższą czułość zdaje się mieć waga obliczona dla kryterium informacyjnego Akaike w dwóch prostych krokach:

$$\Delta = \exp\left[-{}^{1}/_{2}\,(AIC_{corr} - \min\{AIC_{corr}\})\right] \quad (7.2)$$

gdzie $\min\{AIC_{corr}\}$ oznacza wartość najmniejszą spośród wszystkich AIC_{corr} w rozpatrywanym zbiorze modeli teoretycznych. Obliczenie tego parametru dla wszystkich rozpatrywanych modeli pozwala ostatecznie wyznaczyć wagi [55].

$$w_i = {}^{\Delta_i}/_{\sum \Delta_i} \quad (7.3)$$

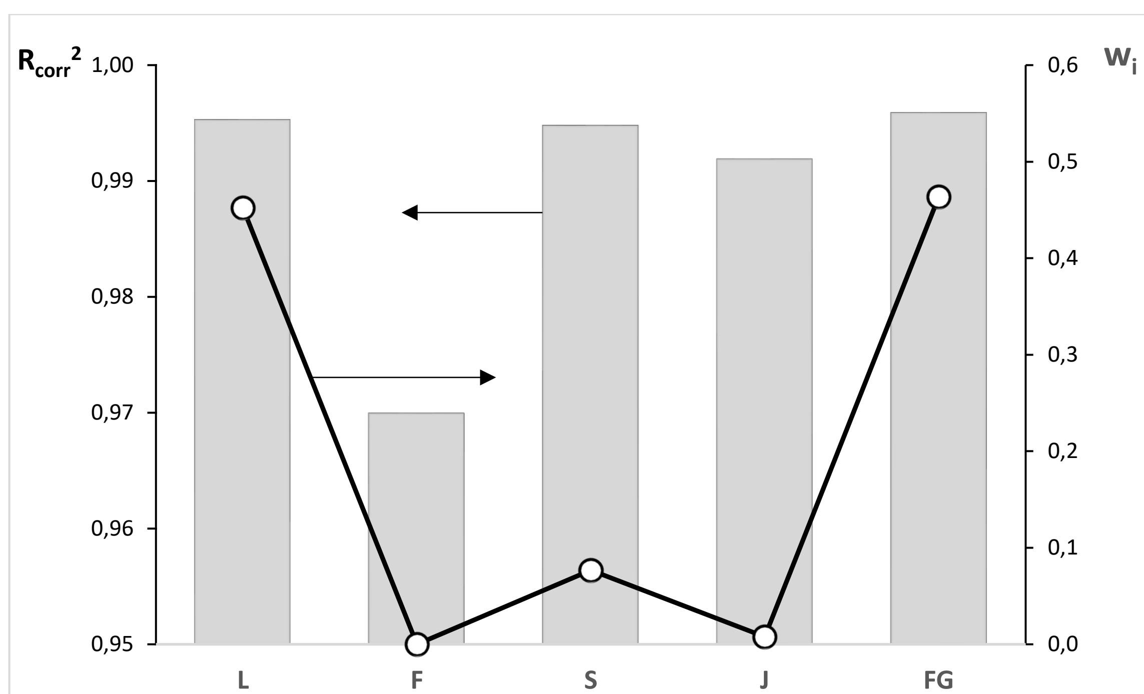
Rysunek 7.2 pokazuje jakie są wartości wspomnianej wyżej wagi oraz standardowo stosowanego parametru R^2 przy próbie dopasowywania różnych izoterm do danych wysymulowanych w oparciu o izotermę Langmuira. Pomimo bardzo zbliżonych wartości R^2 dla izoterm Sipsa, Langmuira i Fowlera-Guggenheima w_i pozwala ograniczyć wybór do dwóch ostatnich izoterm. Bardzo zbliżone wartości są zrozumiałe biorąc pod uwagę, że izoterma Fowlera-Guggenheima łatwo sprowadza się do izotermy Langmuira

Ostatecznie wszelkie rozważania doprowadziły do opracowania metody wyboru modelu, którą można przedstawić w postaci prostego schematu blokowego jak na rysunku 7.3. W przypadku, gdy jednoznacznie nie można było rozstrzygnąć wyboru pomiędzy dwoma izotermami[44] wybierana była ta, która miała mniej parametrów.

Kluczowym elementem dalszej analizy było określenie przedziałów ufności parametrów modelu, dzięki czemu możliwe było stwierdzenie czy różnica pomiędzy badanymi układami była statystycznie istotna. Dokonano tego w oparciu o metodę pokrótce zaprezentowaną w rozdziale 4. i opisaną równaniem (4.6). Jej rzeczywista realizacja polegała na numerycznym poszukiwaniu takich zestawów parametrów, dla których równanie (4.6) było spełnione. Krok, z jakim zmienianie były wartości parametrów, był stały i wynosił 0,1% wartości parametru optymalnego.

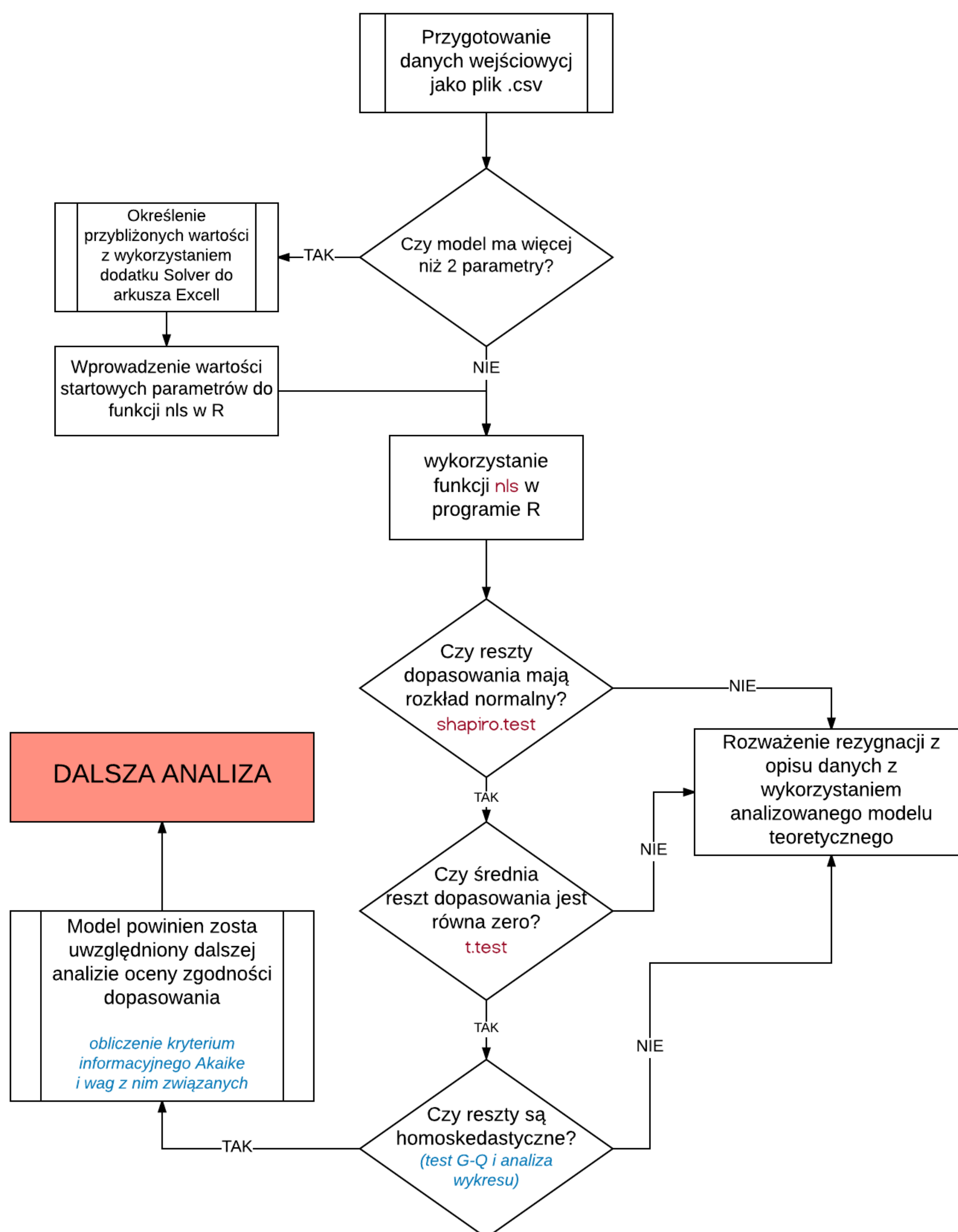
---

[44] Ze względu na znikomą różnicę pomiędzy parametrami w_i.



Rysunek 7.2. Wykres przedstawiający wartości R_{corr}^2 i w_i dla prób dopasowania izoterm (L – Langmuira, F – Freundlicha, S – Sipsa, J – Jovanovica, FG – Fowlera-Guggenheima) do danych z równania Langmuira, na które nałożono błędy.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w przypadku, gdy do opisu danych eksperymentalnych wybierana była izoterma dwuparametrowa możliwe było łatwe graficzne przedstawienie przedziałów ufności w postaci konturu na dwuwymiarowym wykresie (przykład taki zostanie zaprezentowany m.in. w rozdziale 8.), na którym łatwo można określić czy przedziały te dla dwóch układów się pokrywają. Dla izoterm trójparametrowych sytuacja nie jest już tak jednoznaczna, gdyż wymagałaby albo wykresu w trzech wymiarach albo rozpatrzenia kilku projekcji trójwymiarowego wykresu na dwuwymiarowe płaszczyzny. Dla izoterm czteroparametrowych opis jeszcze bardziej się komplikuje i poszukiwanie punktów wspólnych w obu sytuacjach dużo skuteczniej odbywa się z wykorzystaniem prostych algorytmów.

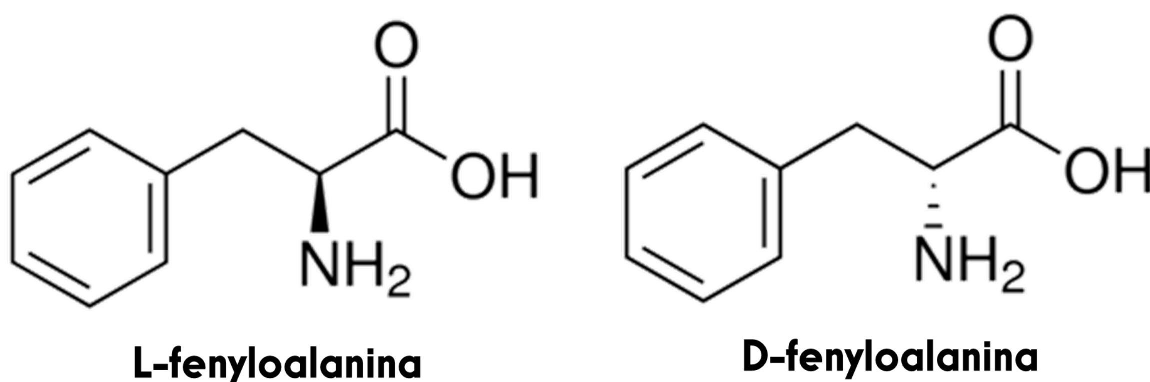


Rysunek 7.3. Schemat blokowy zaproponowanej procedury wyboru modelu do opisu danych eksperymentalnych (szczegółowe informacje dotyczące konkretnych testów i funkcji języka R znajdują się w dodatku A).

<u>*Rozdział 8.*</u>

Zastosowanie opracowanego algorytmu do opisu rzeczywistych danych adsorpcyjnych – adsorpcja enancjomerów fenyloalaniny na graficie

Opisany pokrótce w poprzednim rozdziale algorytm został wielokrotnie przetestowany podczas analizy rzeczywistych danych eksperymentalnych. Zastosowano go między innymi do opisu adsorpcji ksyloglukanu i pektyn na powierzchni celulozy mikrokrystalicznej. Część wyników tej pracy została już opublikowana i można zapoznać się ze wstępnymi wnioskami serii tych badań [159]. W tym rozdziale nie będą one jednak szerzej omawiane, ponieważ ich cel odbiegał od celu niniejszej pracy. Działanie algorytmu opisanego w rozdziale 7. i dodatku A zostanie omówione na przykładzie adsorpcji enancjomerów jednego z aminokwasów – fenyloalaniny, na powierzchni grafitu.



Rysunek 8.1. Wzory strukturalne enancjomerów fenyloalaniny (zgodnie z nomenklaturą IUPAC kwasu 2-amino-3-fenylpopropionowego). Według reguł Cahna-Ingolda-Prelloga enancjomer L- powinien być oznaczany jako S-, zaś enancjomer D- jako R-. W literaturze przedmiotu najczęściej stosuje się jednak rozróżnienie enancjomerów L-/D- i tak zostaną one oznaczone w niniejszej pracy.

Układ ten został wybrany ze względu na szereg cech, które ze szczegółami zostały opisane w dalszej części tego rozdziału. W skrócie – powierzchnia grafitu jest powierzchnią dobrze scharakteryzowaną, którą (w porównaniu chociażby do węgla aktywnego) cechuje niewielki ładunek powierzchniowym w roztworach wodnych. Jest ona także achiralna. W związku z tym teoretycznie nie powinna „rozróżniać” enancjomerów tego samego

związku chemicznego – to znaczy L-fenyloalanina powinna wykazywać takie samo powinowactwo do powierzchni jak D-fenyloalanina (molekuły przedstawiono na rysunku 8.1). W związku z tym algorytm nie powinien wykazać statystycznie istotnej różnicy pomiędzy parametrami dopasowanych izoterm nawet w przypadku, gdy zoptymalizowane parametry tychże izoterm nie będą sobie równe. Jednocześnie fenyloalanina jako aminokwas może występować w postaci amfijonów, czyli jonów obojnaczych (zwitterjonów), a więc jej zachowanie powinno dosyć znacznie się różnić w zależności od pH. Tu z kolei od algorytmu należałoby oczekiwać, iż wykaże istnienie różnicy istotnej ze statystycznego punktu widzenia. Układ ten pozwala więc na przeprowadzenie wiarygodnego i jednoznacznego testu, jeżeli chodzi o użyteczność zaproponowanego algorytmu statystycznej analizy danych empirycznych.

8.1. Materiały i metody

Woda wykorzystana do przygotowania wszystkich roztworów była oczyszczona przez system Millli-Q plus dostarczony przez Millipore, USA. Odczynniki nieorganiczne używane podczas miareczkowania potencjometrycznego, pomiarów potencjału dzeta oraz do przygotowania roztworów buforowych miały czystość „per analysis" i zostały dostarczone przez POCh Gliwice. Enancjomery fenyloalaniny oraz pirolizowany grafit pochodziły z firmy Sigma Aldrich. Enancjomer D-fenyloalaniny miał czystość >99%, a enancjomer D-fenyloalaniny >98%.

Przed rozpoczęciem eksperymentu zbadano „czystość" grafitu. Przez 24 godziny zawiesina zawierająca 10 gramów grafitu w litrze wody była intensywnie wytrząsana w temperaturze pokojowej. Następnie pozwolono cząstkom ciała stałego opaść, a supernatant pobrano do dalszego badania. Zmierzono eksperymentalnie jego widmo w zakresie UV-Vis, przewodnictwo jonowe oraz pH. W żadnym wypadku nie zaobserwowano istotnych różnic względem wartości uzyskanych dla wody wykorzystanej w eksperymencie. Na podstawie tych danych przyjęto, że grafit nie wymaga dodatkowego oczyszczania przed rozpoczęciem eksperymentu adsorpcyjnego.

Eksperyment adsorpcyjny przeprowadzony był w trzech różnych pH (równych 6,2, 8,1 oraz 10,0), które pozostawały stałe przez cały czas trwania eksperymentu dzięki zastosowaniu w każdym przypadku buforu fosforanowego. Uwzględniono także możliwe

różnice siły jonowej wynikające z różnych proporcji soli fosforanów, które kompensowano dodatkiem chlorku sodu tak, aby w każdym przypadku moc jonowa roztworu, z którego przeprowadza się adsorpcję wynosiła 0,1 I. Przed rozpoczęciem eksperymentu wszystkie roztwory były termostatowane w 25 stopniach Celsjusza. Pomiar temperatury po zakończeniu procesu wskazywał, iż temperatura zmieniała się w czasie jego trwania nie więcej niż o 1°C. Adsorpcja prowadzona była w kolbach Erlemeyera, w których najpierw przez 10 minut mieszano na wytrząsarce 20 mL roztworu buforowego z 0,2g grafitu. Następnie do układu dodawano określoną objętość roztworu fenyloalaniny o stężeniu 1g/L w 0,1 M NaCl (aby nie wpływać na moc jonową) ciągle kontynuując wytrząsanie z prędkością 180 obrotów na minutę. Po 15 minutach grafit został odfiltrowany na sączku z bibuły filtracyjnej (średnica porów 1 μm). Klarowny roztwór przenoszony był do kwarcowej kuwety o pojemności 4 mL (długość drogi optycznej 1 cm), a ta z kolei umieszczana była w spektrofotometrze Carry 100 (Varian). Z wykorzystaniem tego sprzętu zbierane było widmo UV-Vis roztworu w zakresie 200-400 nm (interwał zbierania punktów 0,2 nm, czas uśredniania 200 ms, tryb pomiaru dwuwiązkowy – w kuwecie odniesienia znajdował się roztwór buforu wykorzystywany w eksperymencie) Do wyznaczenia stężenia aminokwasu wykorzystano maksimum piku leżącego w zakresie 255-260 nm[45]. Współczynnik R^2 krzywej kalibracyjnej uzyskanej z 12 punktów wynosił 0,999[46]. Krzywa kalibracyjna była sporządzana na nowo co 3 dni. Za każdym razem korzystano z laboratoryjnego wzorca, którego stężenie oznaczono grawimetrycznie (poprzez odparowanie rozpuszczalnika i zważenie pozostałego osadu) w 15 powtórzeniach (każde z 10 mL roztworu). Roztwór ten przez cały czas przechowywany był w lodówce i przed każdym sporządzeniem krzywej kalibracyjnej termostatowany był przez godzinę w temperaturze 25°C (tej samej, w której prowadzono adsorpcję). Roztwór rozcieńczany był buforem, w którym aktualnie prowadzony był eksperyment. Dokładne stężenie roztworu roboczego fenyloalaniny (tego, który dodawany był do zawiesiny grafitu w czasie adsorpcji)

---

[45] Dla najmniejszych stężeń równowagowych posługiwano się także pikiem znajdującym się w okolicach 215 nm, dla którego współczynnik ekstynkcji jest większy, ale który jednocześnie jest silniej zaburzany przez ewentualne zanieczyszczenia wynikające chociażby z obecności niewielkich pęcherzyków powietrza w roztworze. Tak więc określenie stężenia dla najniższych wartości stężenia równowagowego to efekt dwóch „pomiarów” na podstawie jednego widma eksperymentalnego

[46] Dla piku w 215 nm wynosił 0,997.

również było oznaczane względem laboratoryjnego wzorca za każdym razem, gdy nowy roztwór roboczy był przygotowywany.

Dzięki zebraniu widma w szerszym zakresie możliwe było wykrycie wszelkich nieprawidłowości związanych z takimi zjawiskami, jak choćby dryf linii zerowej (na skutek np. mechanicznego zanieczyszczenia powierzchni kuwety w czasie jej przenoszenia), obecność pęcherzyków powietrza na drodze wiązki światła, czy choćby obecność zanieczyszczeń pochodzących z niedokładnego procesu filtracji (który w takim wypadku był powtarzany z wykorzystaniem twardszego filtra (średnica porów 0,45 μm)[47]. W badaniach adsorpcyjnych tego typu skrupulatne podejście dawało w efekcie wysokiej jakości wyniki [160] oraz pozwalało na podjęcie próby skorygowania błędów w momencie, gdy powtórzenie eksperymentu okazywałoby się kosztowne, lub byłoby niemożliwe z różnych względów.

Adsorpcja była obliczana z równania (7.1) i przeliczana na jednostkową masę ciała stałego. W każdym pH wyznaczone zostały izotermy adsorpcji zarówno dla L-fenyloalaniny, jak i D-fenyloalaniny. Zbadano również kinetykę procesu.

Potencjał dzeta cząstek grafitu został zmierzony w oparciu o zjawisko mikroelektroforezy. Do tego celu wykorzystano Dzetasizer Nano ZS dostarczony przez Malvern Instruments. Zasada pomiaru jest stosunkowo prosta. Zgodnie z równanie Hückela ruchliwość elektroforetyczna u (liniowo związana z szybkością poruszania się cząsteczek koloidalnych w polu elektrycznym) jest powiązana z potencjałem dzeta (ζ) następującym równaniem:

$$u = \zeta \cdot \frac{2\varepsilon_m \varepsilon_0}{3\eta} \tag{8.1}$$

gdzie $\varepsilon_m, \varepsilon_0$ to stałą dielektryczna kolejno ośrodka oraz próżni, a η oznacza lepkość roztworu.

Do pomiaru przygotowano, z wykorzystaniem sondy ultradźwiękowej, suspensję zawierającą 0,25 g/L grafitu w 0,1 M NaCl. Następnie pobierano 50 mL roztworu w celu ustalenia pH z wykorzystaniem HCl i NaOH. Gdy eksperyment zakładał obecność

---

[47] Eksperymentalnie sprawdzono, czy roztwory buforowe nie wymywają z filtrów zanieczyszczeń, które wpływałyby na pomiar spektrofotometryczny

w układzie fenyloalaniny to odpowiednią jej ilość dodawano na tym etapie (z roztworu roboczego aminokwasu w 0,1 M NaCl). Jeżeli wskazania pH-metru się ustabilizowały przed dokonaniem pomiaru suspensja była jeszcze raz sonifikowana. Każdy punkt pomiarowy to średnia z trzech niezależnych powtórzeń.

Ponadto, z każdego roztworu dokonywano trzech pomiarów – bezpośrednio po drugiej sonifikacji, po 10 minutach oraz po 20 minutach[48]. Słupki niepewności zostały obliczone na podstawie równania (4.2). Postępowanie takie było podyktowane tym, iż grafit jako hydrofobowy tworzy niestabilne zawiesiny w roztworach wodnych [161]. W układzie mogła zachodzić agregacja cząstek ciała stałego, co z kolei mogło wpływać na wyniki pomiaru[49]. Rzeczywiście zauważony został trend pokazujący, że z czasem potencjał dzeta systematycznie dążył w kierunku zera jednak skala zmian była niewielka (<5%) i następowała głównie pomiędzy pomiarem bezpośrednio po sonifikacji i pomiarem po 10 minutach od sonifikacji[50]. Na tej podstawie postanowiono, iż wynik z pojedynczego powtórzenia będzie średnią z pomiaru przeprowadzonego po 10 i 20 minutach od początkowej sonifikacji.

Miareczkowanie potencjometryczne grafitu umożliwiło określenie ładunku powierzchniowego grafitu w zależności od pH roztworu. Jest to możliwe dzięki pomiarowi różnicy objętości zasady niezbędnej do osiągnięcia określonego pH suspensji w porównaniu do krzywej miareczkowania roztworu elektrolitu (w tym wypadku 0,1M NaCl)[51]. Ładunek powierzchniowy (σ^0) obliczany był w oparciu o następujący wzór:

$$\sigma^0 = \frac{\Delta V \cdot c \cdot F}{m \cdot S_w} \qquad (8.2)$$

gdzie ΔV to różnica pomiędzy objętością zasady o stężeniu *c* dodanej do zawiesiny (zawierającej masę ciała stałego równą m) niezbędna do doprowadzenia pH do danej wartości, a objętością tej samej zasady niezbędną do doprowadzenia roztworu elektrolitu

---

[48] To znaczy w ramach eksperymentu każdy punkt to średnia z trzech niezależnych powtórzeń i w ramach każdego z tych trzech powtórzeń dokonywano trzech pomiarów po różnych czasach od sonifikacji.
[49] Mogło to wpływać na udział frakcji stałej w zawiesinie zmniejszając powtarzalność. Mówiąc innymi słowy – wynik pomiaru mógł zależeć od tego jak dużo czasu upłynęło od ostatniej sonifikacji.
[50] Różnice pomiędzy pomiarem po 10 minutach i tym po 20 minutach to ±1% (zmiany dotyczyły trzeciej cyfry znaczącej i potencjał zarówno zwiększał się jak i zmniejszał) – stąd założenie o tym, że wynik po 10 minutach można uznać za stały (w równowadze)
[51] Roztwór/suspensja był początkowo zakwaszony HCl a miareczkowany był NaOH.

podstawowego do tej samej wartości pH. F oznacza stałą Faradaya, a S_w powierzchnię właściwą ciała stałego.

Pomiary były częściowo zautomatyzowane dzięki zastosowaniu programu „titr_v3" opracowanego w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej przez profesora Władysława Janusza. Naczynie eksperymentalne było wykonane z teflonu i cały czas termostatowe. Pomiary pH prowadzono na pH-metrze PHM240 (Radiometer) z wykorzystaniem elektrod szklanej i kalomelowej (wyprodukowanej przez Beckman Instruments). Zasada była dozowana przez automatyczną biuretę Dosimat 765 (Metrohm).

Jak już wspomniano – pierwsza część eksperymentu polegała na miareczkowaniu 50 mL elektrolitu podstawowego (0,1M NaCl) a następnie zawiesiny zawierającej 1 g grafitu w 50 mL 0,1M NaCl. Pomiary prowadzono od pH około 3,5 do około 11.

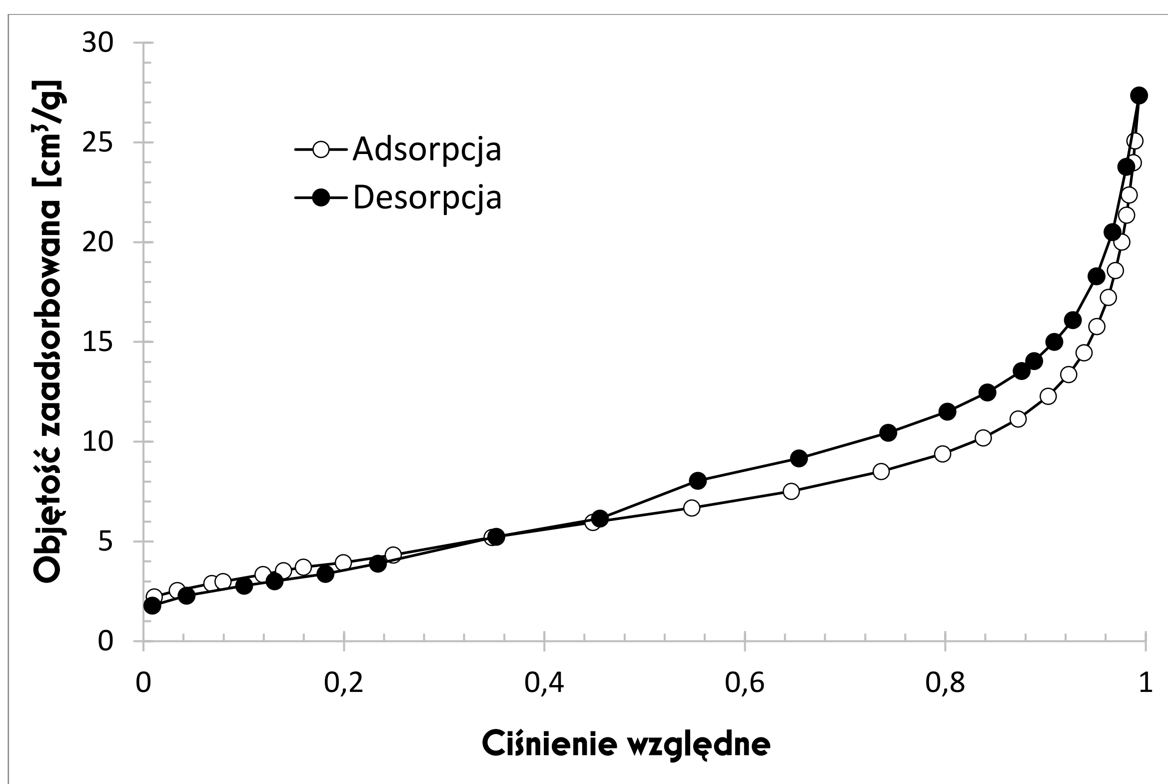
Pomiar **powierzchni właściwej** oraz **rozkładu średnicy porów** grafitu był możliwy dzięki analizie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji azotu, do których otrzymania wykorzystano sprzęt ASAP 2405 (Micromeritics Inc.). Próbka ciała stałego była przed pomiarem odgazowana w 150°C.

Podjęta została także próba **pomiaru widm IR** z wykorzystaniem przystawki fotoakustycznej – adsorbent po adsorpcji został wysuszony w 50°C przez 24 godziny, a widma zmierzono w zakresie 4000-400 cm^{-1} przy pomocy spektrometru Nicolet 8700 firmy Thermo Scientific z przystawką PA301 firmy Gaslera. Jednak ze względu na niewielki masowy udział adsorbatu na powierzchni nie udało się eksperymentalnie zaobserwować żadnych śladów świadczących o obecności fenyloalaniny na powierzchni grafitu. Dlatego też wyniki te nie będą prezentowane ani szerzej komentowane w dalszej części niniejszego rozdziału.

8.2. Charakterystyka układu

Wyniki niskotemperaturowej adsorpcji azotu na powierzchni grafitu przedstawiono na rysunku 8.2. Zgodnie z klasyfikacją izoterm gazowych IUPAC [48] jest to izoterma typu III – charakterystyczna dla makroporowatych ciał stałych w układach, w których gaz wykazuje słabe powinowactwo do powierzchni ciała stałego. Dodatkowo obliczenia pozwalają wyznaczyć powierzchnię właściwą wykorzystanego grafitu (podobnie jak

w wielu pracach tego typu [162-164]. Metoda zakładająca adsorpcję zgodnie z modelem BET daje wartość równą 14,2±0,4 m^2/g zaś przyjmując adsorpcję zgodną z modelem Langmuira uzyskano 18,3±1,1 m^2/g. Rozkład objętości porów obliczony metodą BJH jest przedstawiony na rysunku 8.3. Ze względu na niewielką powierzchnię właściwą i niewiele punktów eksperymentalnych pochodzących z adsorpcji azotu rozkład wielkości porów przedstawiony na rysunku 8.3. również nie jest szczegółowy[52]. Wynika z niego, iż materiał charakteryzuje się stosunkowo niewielką powierzchnią porów. Na rozkładzie można jednak wskazać lokalne maksima przypadające na średnicę około 20-30 Å.

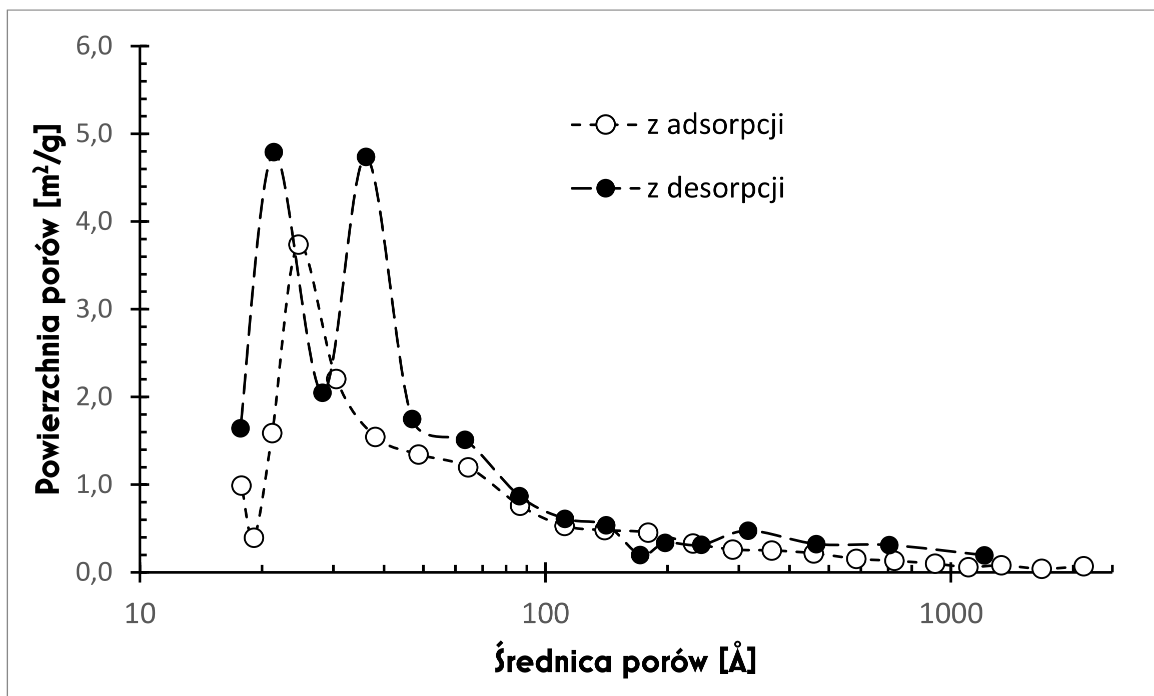


Rysunek 8.2. Izoterma niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu na graficie.

Miareczkowanie potencjometryczne wykazało, zgodnie z założeniami, iż na powierzchni grafitu gromadzi się bardzo niewielki ładunek – tylko w silnie zasadowym środowisku przekraczający 4-5 $\mu C/cm^2$. W połączeniu z nieznaczną porowatości i niewielką

[52] Należy przez to rozumieć, iż z obliczeń nie uzyskano wielu punktów i prezentowane wartości liczbowe odnoszą się do szerokiego zakresu średnicy porów.

powierzchnią właściwą jest to przyczyna dość szybkiej kinetyki procesu adsorpcji. Szczegółowe dane nie będą tu zaprezentowane, ale równowaga adsorpcyjna ustala się w ciągu 4-5 minut w każdym badanym układzie[53].

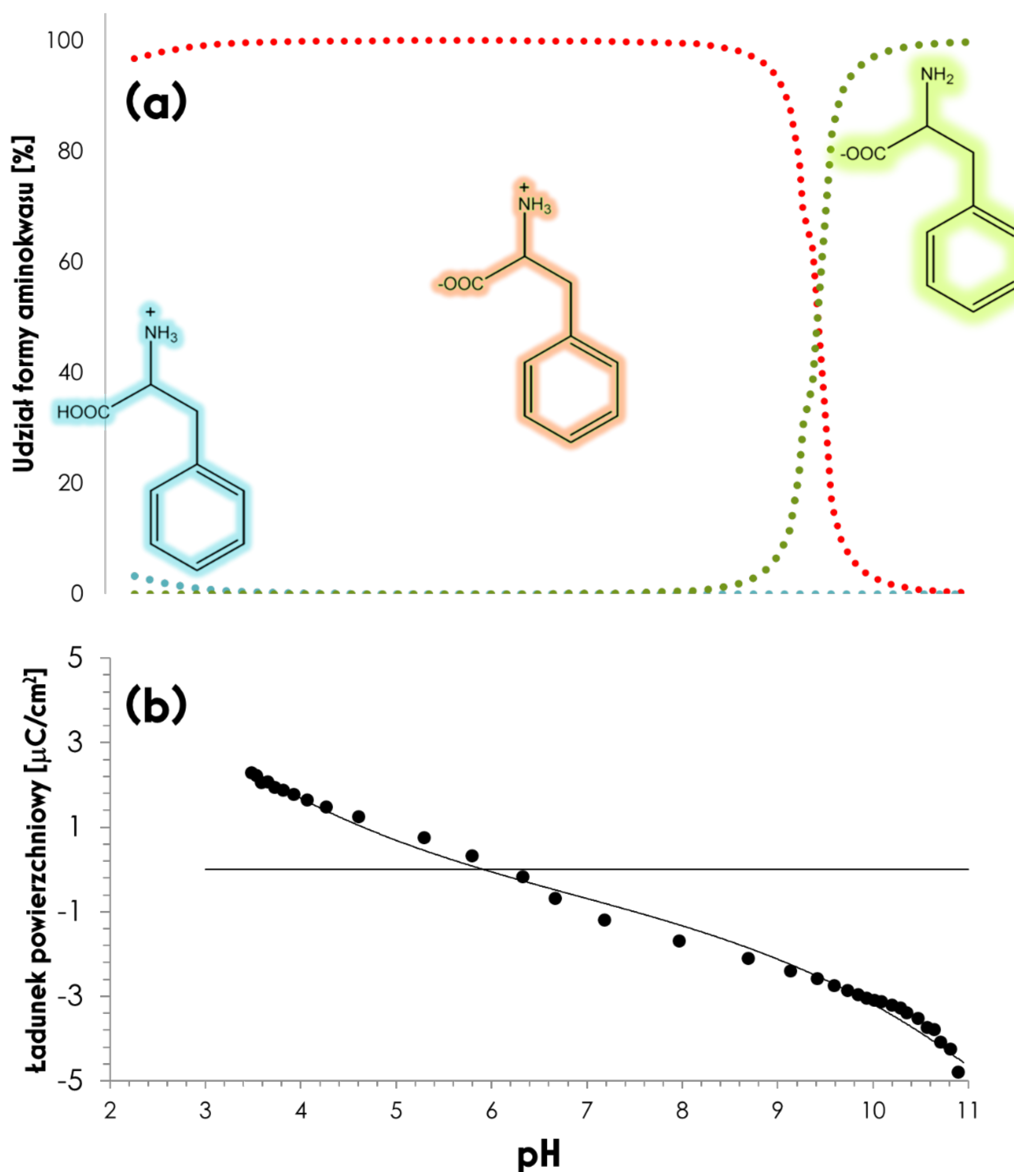


Rysunek 8.3. Rozkład objętości porów grafitu obliczony z izotermy adsorpcji i desorpcji azotu na powierzchni grafitu. Wartości obliczone metodą BJH.

Ponadto na podstawie dostępnych danych można obliczyć jaki udział będą miały poszczególne możliwe postaci fenyloalaniny (anionowa, jonu obojnaczego – zwitterjonowa i kationowa). W efekcie można szczegółowo określić, iż wybór pH równych 6,2, 8,1 oraz 10,0 pozwala na prowadzenie adsorpcji kolejno: aminokwasu w postaci zwitterjonowej na powierzchni niemal pozbawionej ładunku elektrycznego (punkt ładunku zerowego wynosi w przypadku wykorzystanego grafitu 5,95), aminokwasu w postaci jonu obojnaczego (zwitterjonu) na powierzchni o nieznacznym ładunku ujemnym oraz aminokwasu w postaci anionowej na ujemnie naładowanej powierzchni (patrz: rysunek 8.4.). Ostatni ze wspomnianych układów powinien, w założeniu, charakteryzować się kulombowskim odpychaniem adsorbatu i powierzchni adsorbentu, a w efekcie mniejszą adsorpcją.

[53] To szybkie osiąganie równowagi adsorpcyjnej przez układ przysparza znacznych trudności w pomiarach kinetyki adsorpcji – proces filtracji trwa około minutę i w tym czasie ciągle przebiega adsorpcja. Dane są przez to niezbyt powtarzalne i dlatego nie zostały zaprezentowane.

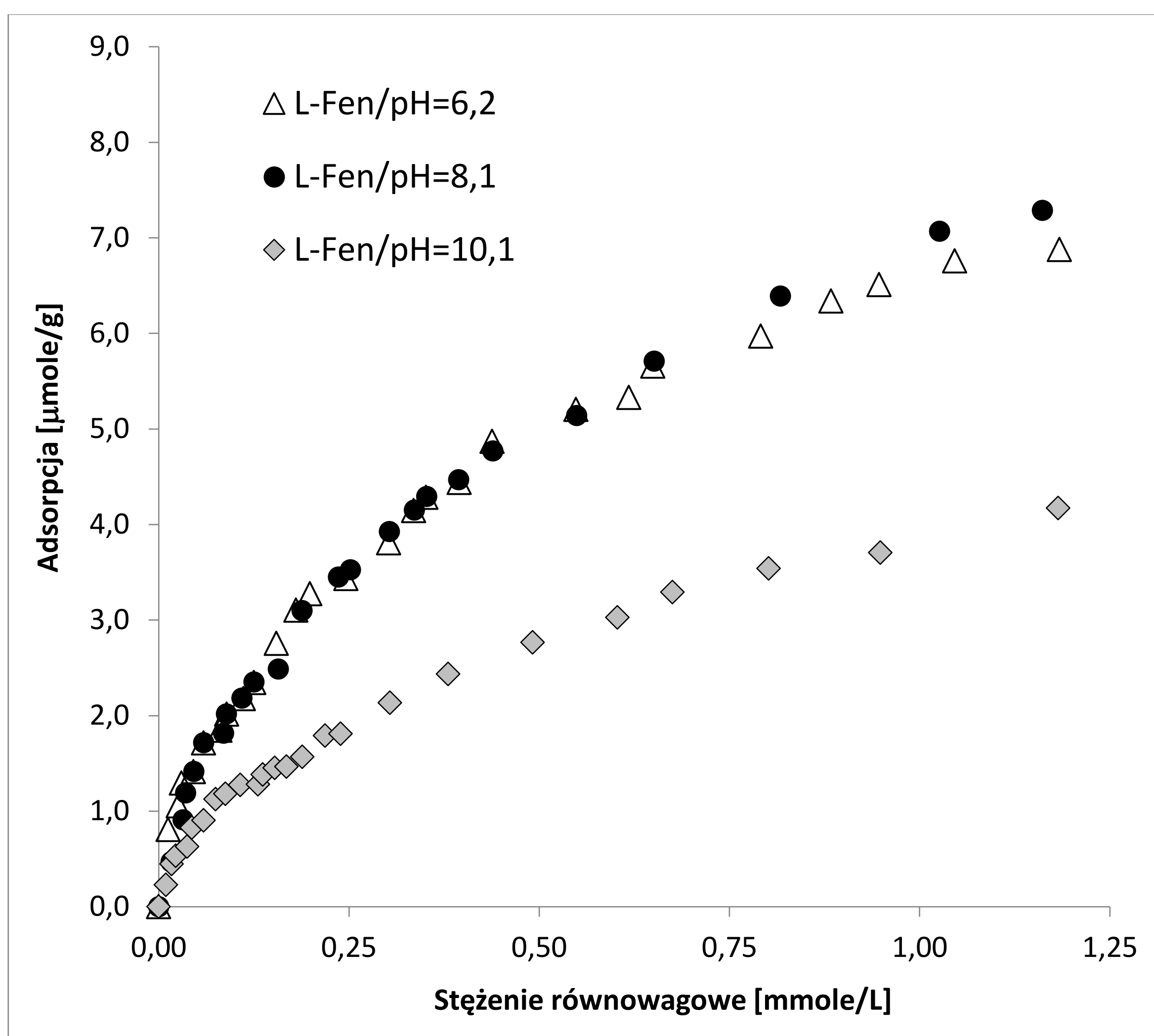
Jednocześnie proces adsorpcji enancjomerów na achiralnej powierzchni nie powinien się niczym różnić. Taka sytuacja sprawia, że rozpatrywany układ jest bardzo wdzięcznym obiektem testów dla zaproponowanego algorytmu analizy danych. Dla przejrzystości prezentowanych danych i spójności wywodu w dalszej części omówiony zostanie tylko wycinek wszystkich wyników pomiarów; pokazując wyraźnie działanie algorytmu na empirycznych danych.



Rysunek 8.4. Charakterystyka adsorbatu i adsorbentu w funkcji pH: (a) udział poszczególnych form jonowych fenyloalaniny w zależności od pH; (b) ładunek powierzchniowy grafitu w funkcji pH (w 0,1M NaCl).

8.3. Wyniki eksperymentu adsorpcyjnego

Na rysunku 8.5 przedstawiono wyniki adsorpcji L-fenyloalaniny na graficie z roztworów o różnym pH. Analiza „optyczna" każe zauważyć, iż wielkości adsorpcji są niższe w roztworze o pH 10,1, natomiast dla roztworów o pH 6,2 oraz 8,1 nie różnią się od siebie zauważalnie. W kontekście tego jakie postacie aminokwasu występują w roztworze oraz jaki jest ładunek powierzchniowy grafitu należy stwierdzić, iż adsorpcja maleje w sytuacji, gdy ujemnie naładowana (anionowa) postać fenyloalaniny adsorbuje się na ujemnie naładowanej powierzchni grafitu. W przypadku roztworów o pH preferującym występowanie jonów obojnaczych (zwitterjonów) zmiana ładunku powierzchniowego grafitu nie wpływa w sposób zauważalny na adsorpcję.



Rysunek 8.5. Adsorpcja L-fenyloalaniny na graficie w różnych pH.

Są to jednak, póki co, wnioski niepodparte statystyczną analizą danych, a więc z punktu widzenia naukowego wnioskowania niewiarygodne. Należy bowiem dopasować model do danych eksperymentalnych, następnie wyznaczyć parametry tego modelu i ostatecznie oszacować przedziały niepewności tych parametrów. Dopiero w sytuacji, gdy obszary dla różnych układów będą się pokrywać można będzie, na zadanym poziomie istotności, stwierdzić, że dane eksperymentalne nie różnią się w sposób statystycznie istotny. Jeżeli sytuacja będzie odwrotna wówczas należy przyjąć hipotezę zakładającą istnienie statystycznie istotnej różnicy. Niezmiernie ważne jest jednak, aby przed owym porównaniem wszystkie rozważane układy opisać tym samym modelem – innymi słowy, należy zestawiać ze sobą przedziały ufności dla tych samych parametrów.

Nie powinniśmy się jednak spodziewać, że w układach rzeczywistych, takich jak w tym wypadku, dopasowując model indywidualnie do każdego zestawu danych (każdej izotermy eksperymentalnej) uzyskamy ten sam model jako najlepsze dopasowanie. W niniejszej pracy przyjęto, że w takim wypadku za „zbiorczy model porównawczy” przyjmuje się ten, dla którego największa będzie suma wag skorygowanego kryterium informacyjnego Akaike obliczana dla każdej izotermy z równania (7.3). Szczegółowo to proste postępowanie można prześledzić dzięki danym z tabeli 8.1.

Dla każdego z dziesięciu rozpatrywanych modeli teoretycznych i dla każdego z trzech porównywanych układów obliczono wartość AICcorr. Opierając się tylko na tej mierze zgodności dopasowania należałoby wybrać izotermę Sipsa do opisu adsorpcji w pH=10,1 oraz izotermy Freundlicha dla układów w pH=8,1 i pH=6,2. Ponieważ ta sugestia uniemożliwiałaby porównanie układów[54] dla pH wyznaczono wagi statystyczne *AIC*, a następnie dla każdego modelu dodano je do siebie. Ponieważ obliczenie wag statystycznych jest związane z normalizacją nie ma w tym miejscu obawy, że dla poszczególnych układów statystyki *AIC* różnią się w sposób znaczący co do wartości bezwzględnej. Za zbiorczy model (wykorzystany do porównania) przyjmować się będzie w tej pracy ten, dla którego suma wag będzie najwyższa. W opisywanym przypadku będzie to dwuparametrowy model Freundlicha. Ma to tę dodatkową zaletę, że w przypadku dwóch

[54] Jeszcze raz warto podkreślić – nic nie stoi na przeszkodzie, aby stosować różne modele do opisu różnych układów. Ale wyznaczając przedziały niepewności parametrów tych modeli nie można dokonać matematycznie uzasadnionego wnioskowania dotyczącego istnienia lub nie statystycznie istotnej różnicy pomiędzy badanymi układami.

parametrów obszary niepewności można wykreślić na płaszczyźnie, co znacząco ułatwi dalszą analizę (łatwo można wyznaczyć punkty wspólne zbiorów – jeżeli obszary „pokrywają się” różnica pomiędzy dopasowanymi parametrami modeli nie jest statystycznie istotna). Odpowiednie wykresy przedstawiono na rysunku 8.6.

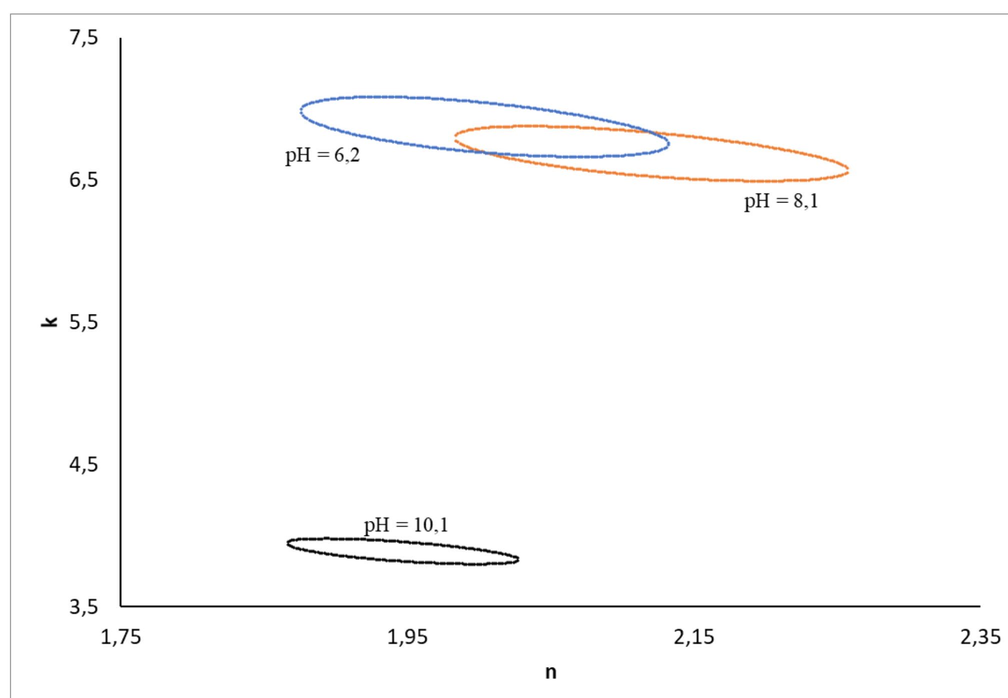
Tabela 8.1. Zestawienie parametrów AIC_{corr} i Δw_i dla rozpatrywanych izoterm.

	AIC_{corr}			Δw_i			
	pH=6,2	*pH=8,1*	*pH=10,1*	*pH=6,2*	*pH=8,1*	*pH=10,1*	suma
Izotermy dwuparametrowe							
Langmuir	31,72	11,45	25,09	0,000	0,000	0,000	0,000
Freundlich	**17,71**	**-12,63**	11,94	0,518	0,795	0,010	**1,323**
Jovanovic	37,77	17,42	34,24	0,000	0,000	0,000	0,000
Tiemkin	51,77	29,13	48,90	0,000	0,000	0,000	0,000
Izotermy trójparametrowe							
Langmuir-Freundlich	23,20	-0,36	9,01	0,033	0,002	0,041	0,076
Sips	21,48	-5,59	**4,76**	0,079	0,024	0,346	0,448
Toth	23,19	0,43	10,89	0,033	0,001	0,016	0,051
Fowler-Guggenheim	26,09	5,05	15,86	0,008	0,000	0,001	0,009
Radke-Prausnitz	19,60	-3,32	12,09	0,201	0,008	0,009	0,218
Redlich-Patterson	59,78	6,29	60,54	0,000	0,000	0,000	0,000
Izotermy czteroparametrowe							
Marczewski	21,78	-7,67	5,11	0,068	0,066	0,290	0,424
Fritz-Schlunder	22,03	-8,56	5,13	0,060	0,104	0,287	0,451

Analiza rysunku 8.6 pozwala potwierdzić założenia poczynione na podstawie kształtu izoterm adsorpcji – nie ma statystycznie istotnej różnicy pomiędzy izotermami otrzymanymi w pH=6,2 oraz pH=8,1. Istnieją one natomiast pomiędzy każdą z tych dwóch izoterm, a izotermą uzyskaną w pH=10,1. Odwołując się do danych przedstawionych na rysunku 8.4 można więc z dużą dozą pewności stwierdzić, iż kluczowym czynnikiem wpływającym na adsorpcję L-fenyloalaniny na graficie jest ładunek aminokwasu (jego dominująca postać w roztworze). Układy o pH=6,2 i pH=8,1 różnią się bowiem ładunkiem powierzchniowym (w pierwszym przypadku jest on praktycznie zerowy, w drugim nieco ujemny). W obu przypadkach mamy do czynienia z adsorpcją jonu obojnaczego (zwitterjonu), który może być elektrostatycznie przyciągany zarówno przez ujemnie naładowane fragmenty powierzchni, jak i dodatnio naładowane fragmenty powierzchni. W pH=10,1 zachodzi adsorpcja ujemnie naładowanej molekuły na ujemnie naładowanej powierzchni. Adsorpcja

zostaje więc zmniejszona przez odpychanie kulombowskie. Jednocześnie warto zaznaczyć, iż niezerowa adsorpcja w pH=10,1 może świadczyć o tym, że mamy tu do czynienia z dużym udziałem oddziaływań dyspersyjnych i/lub hydrofobowych– heksagonalna struktura grafitu może wykazywać duże powinowactwo do aromatycznego pierścienia aminokwasu. Wówczas w sytuacji adsorpcji anionu na ujemnie naładowanej powierzchni oddziaływanie kulombowskie zmniejsza adsorpcję, ale jej całkowicie nie znosi.

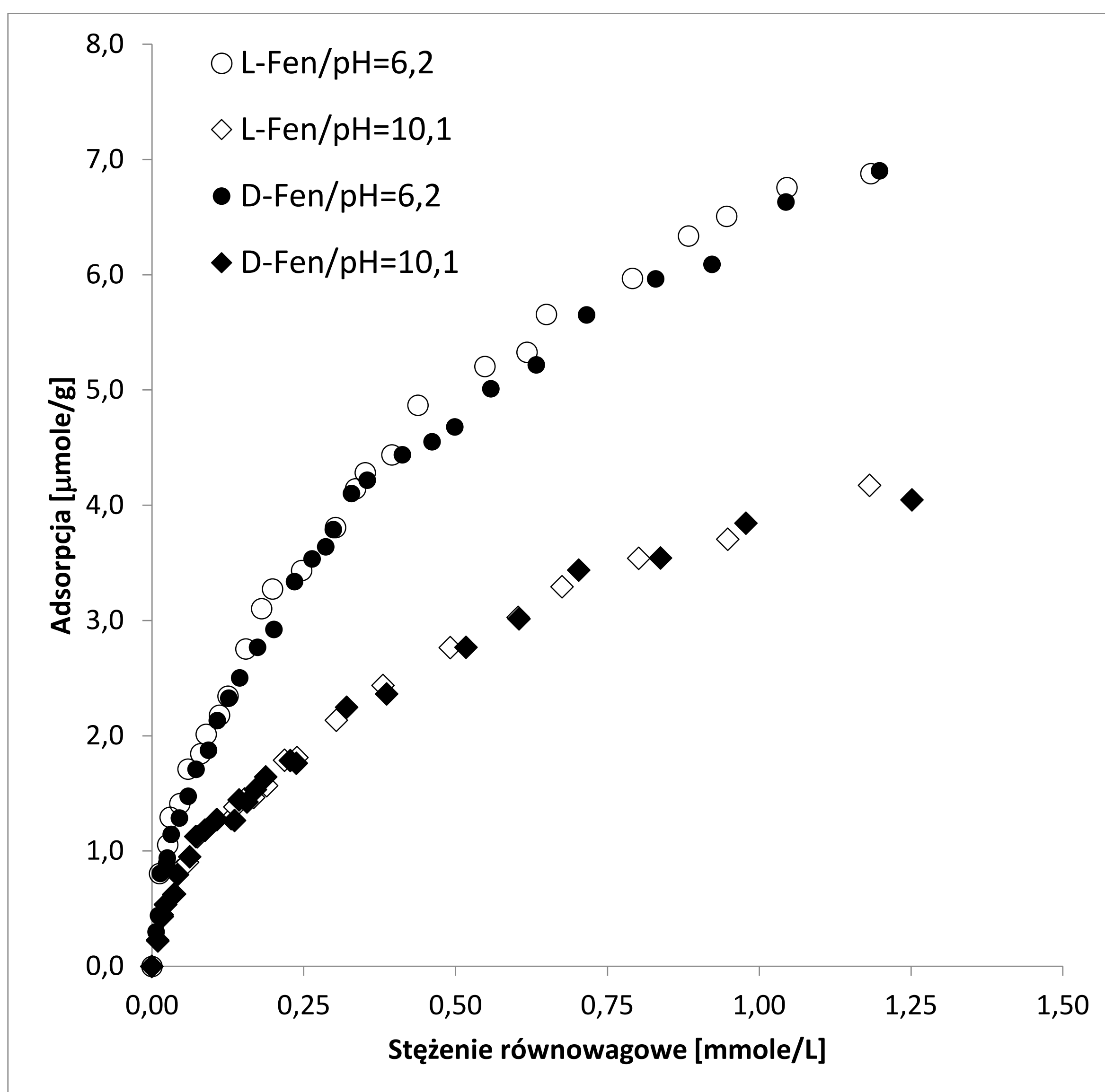
Ponieważ nie wykazano istnienia statystycznie istotnej różnicy, jeżeli chodzi o proces adsorpcji w pH=6,2 i pH=8,1 w dalszej części tego eksperymentu możliwe było zmniejszenie liczby analizowanych układów. Porównując adsorpcję różnych enancjomerów skupiono się na układach w pH=6,2 i pH=10,1. Dzięki wnioskom wynikającym z dotychczasowej analizy można w takim wypadku uogólnić wyniki dla enancjomerów adsorbujących się w pH=6,2 na układ w pH=8,1.



Rysunek 8.6. Obszary niepewności dopasowanych parametrów izoterm Freundlicha dla L-fenyloalaniny adsorbowanej na graficie z roztworów o różnych pH.

Wyniki pomiarów adsorpcji różnych enancjomerów fenyloalaniny przedstawiono na rysunku 8.7. Analizując kształt uzyskanych zależności, można założyć, iż powierzchnia grafitu nie wykazuje żadnej enancjoselektywności względem adsorpcji różnych izomerów

tego samego aminokwasu. Zgodnie z logicznym i ogólnie znanym faktem – achiralna powierzchnia nie powinna wykazywać różnego powinowactwa do różnych enancjomerów. Również i w tym przypadku jednak niezbędna jest dalsza analiza uzyskanych wyników w celu potwierdzenia wstępnych hipotez.

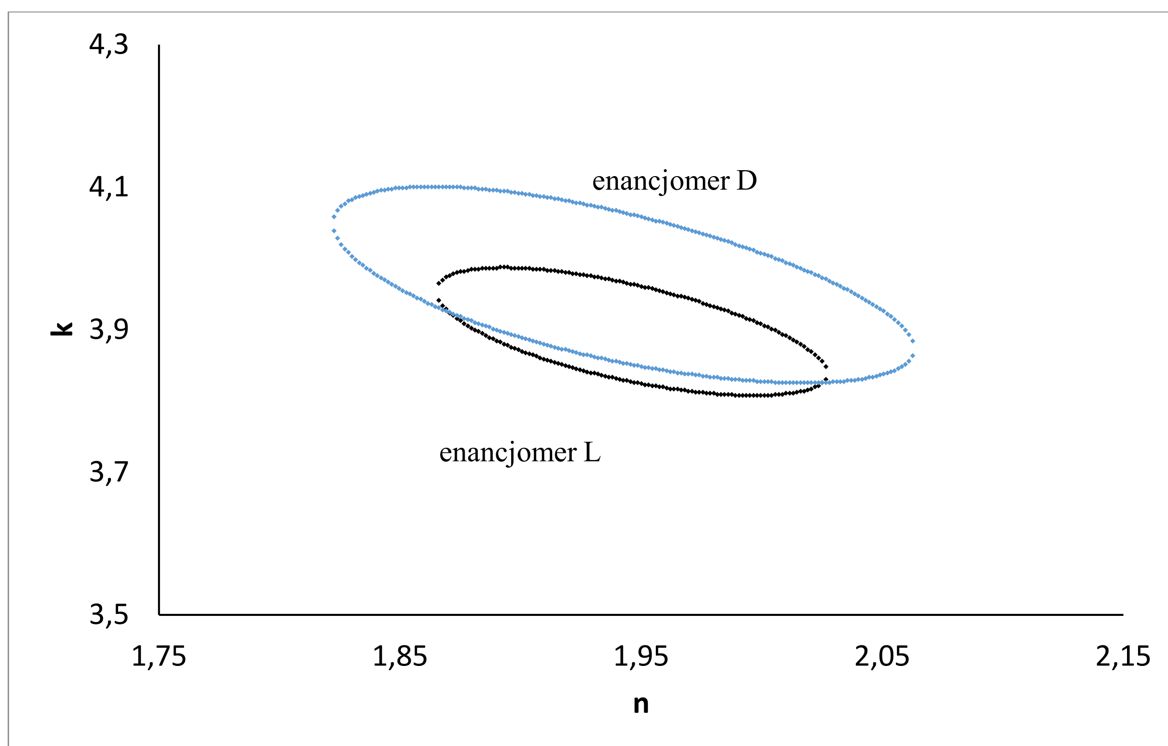


Rysunek 8.7. Obszary niepewności dopasowanych parametrów izoterm Freundlicha dla L-fenyloalaniny adsorbowanej na graficie z roztworów o różnych pH.

Ponieważ na tym etapie porównywane są izotermy uzyskane dla różnych enancjomerów możliwe jest dopasowanie dwóch różnych modeli – jednego do porównania adsorpcji

L- i D-fenyloalaniny w pH=6,2 oraz, ewentualnie innego, dla obu enancjomerów w pH=10,1.

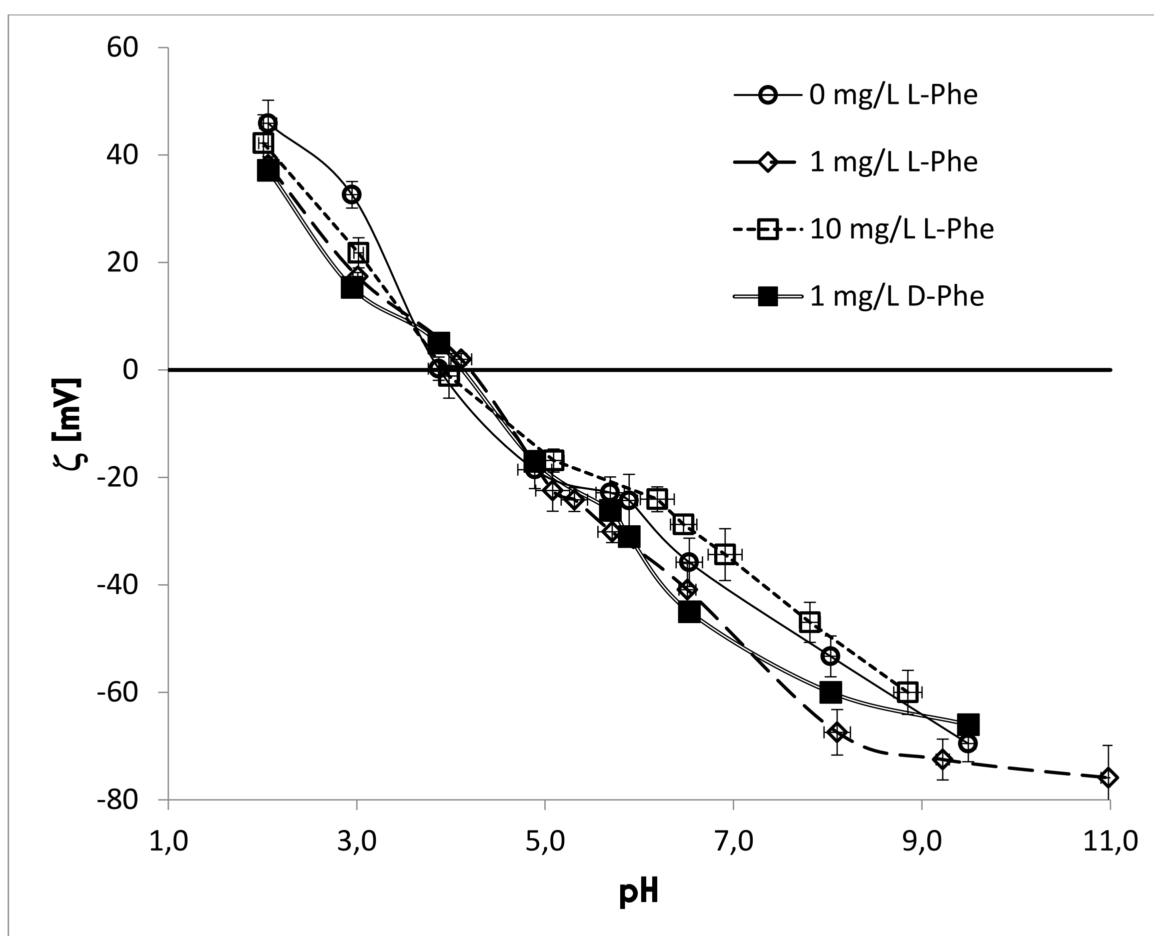
Podobne rozumowanie jak przedstawione powyżej każe stosować do porównania adsorpcji w pH=6,2 model Sipsa, zaś w pH=10,1 model Freundlicha. Izotermy te zostały wskazane przez algorytm jako najlepsze dopasowania zarówno dla enancjomeru L-fenyloalaniny, jak i enancjomeru D-fenyloalaniny. Model Sipsa jest jednak modelem trójparametrowym co stwarza pewne problemy przy wizualizacji obszarów ufności parametrów. Dlatego, aby ocenić, czy mają one wspólne punkty komputerowo obliczono wszystkie punkty należące do trójwymiarowych obszarów (z dokładnością do 0,001) i sprawdzono, czy dwa zbiory zawierają te same punkty. Wniosek z tej prostej analizy potwierdza wstępne założenie, że w przypadku pH=6,2 nie ma ilościowej różnicy pomiędzy adsorpcją enancjomerów fenyloalaniny na graficie. Wyniki obliczeń przedziałów ufności dla przypadku adsorpcji w pH=10,1 przedstawia rysunek 8.8. Ten eksperyment również nie wykazał żadnych różnic pomiędzy izotermami adsorpcji enancjomerów.



Rysunek 8.8. Obszary niepewności dopasowanych parametrów izoterm Freundlicha dla enancjomerów fenyloalaniny w pH=10,1.

Kod, który został wykorzystany do wyznaczenia obszarów niepewności dla modelu Freundlicha stanowi dodatek B do niniejszej pracy. Kosmetyczne zmiany pozwalają go stosować do uzyskania konturu obszaru dla dowolnego modelu dwuparametrowego.

Wnioski wynikające z dotychczasowej analizy – mówiąc ściślej fakt, iż nie ma różnicy jeżeli chodzi o adsorpcję pomiędzy enancjomerami fenyloalaniny, zdają się potwierdzać pomiary potencjału dzeta przedstawione na rysunku 8.9. Wynika z niego jednoznacznie, iż ani potencjał dzeta, ani punkt izoelektryczny nie zmieniają się w sposób istotny na skutek dodatku większych ilości fenyloalaniny ani w zależności od tego, który enancjomer został wykorzystany.



Rysunek 8.9. Wpływ stężenia oraz rodzaju enancjomeru fenyloalaniny na potencjał dzeta grafitu w 0,1M NaCl.

Podsumowując niniejszy rozdział należy stwierdzić, iż zaproponowana do analizy danych procedura jest łatwa do „zautomatyzowania” w zastosowaniu do rzeczywistych

układów eksperymentalnych. Z jej pomocą można statystycznie potwierdzić wnioski zgodne z obecnym stanem wiedzy. Badając adsorpcję enancjomerów fenyloalaniny na graficie w sposób matematycznie i metodologicznie uzasadniony udowodniono, że:

(i) Adsorpcja w pH=6,2 nie różni się w sposób statystycznie istotny od adsorpcji w pH=8,1;

(ii) Istnieje statystycznie istotna różnica pomiędzy układami, w których adsorpcja zachodziła z roztworów o pH=6,2 lub 8,1, a układem w którym proces przebiegał w pH=10,1;

(iii) O adsorpcji decydują oddziaływania hydrofobowe (węglowej powierzchni grafitu i pierścienia aromatycznego fenyloalaniny) – w pH=10,1 mamy do czynienia z adsorpcją anionu na ujemnie naładowanej powierzchni, co zmniejsza ilość zaadsorbowaną;

(iv) Nie ma statystycznie istotnej różnicy pomiędzy adsorpcją enancjomerów fenyloalaniny w roztworach o tym samym pH;

(v) Wyżej wymienione wnioski są zgodne z wynikami pomiarów potencjału dzeta.

Rozdział 9.

Wpływ pola magnetycznego na adsorpcję żółcieni metanilowej na węglu aktywnym i graficie

Finalnym celem niniejszej pracy było zbadanie zjawiska adsorpcji żółcieni metanilowej na materiałach węglowych: graficie i węglu aktywnym. Jak pokazano w części teoretycznej – większość doniesień literaturowych mówiących o zauważalnym wpływie pola magnetycznego na układy chemiczne i fizykochemiczne raportowało relatywnie niewielki wpływ pola [125]. W związku z tym w niniejszym rozdziale położono nacisk przede wszystkim na rozsądne i rzetelne dopracowanie procedur pomiarowych/przygotowania próbek w ramach wybranych metod badawczych. Opisane poniżej postepowanie jest efektem skrupulatnej optymalizacji, której celem było zwiększenie powtarzalności wyników. Jednocześnie same metody były dobrane w ten sposób, aby wyniki uzyskane z ich pomocą mogły się wzajemnie uzupełniać bez konieczności dokonywania zbędnych założeń, co do cech badanego układu. Takie spójne i, może się wydawać, minimalistyczne podejście sprawia, że uzyskane dane ostatecznie prowadzą do spójnego łańcucha wnioskowania. Z tego powodu nie podjęto próby pomiaru potencjału dzeta zastosowanego węgla aktywnego. Zastosowanie granulowanego węgla pozwalało na automatyzację procesu pomiaru kinetyki adsorpcji znacznie zwiększając jego dokładność i precyzję. Natomiast pomiar potencjału dzeta wymagałby rozdrobnienia tego materiału – nie daje to jednak pewności, że nie powstaje w wyniku takiego rozdrabniania powierzchnia o właściwościach innych niż te badane w analizie kinetyki i równowagi adsorpcyjnej. Oczywiście istnieje możliwość zastosowania rozdrobnionego węgla aktywnego zarówno w eksperymencie adsorpcyjnym, jednak seria badań pokazała, że konieczność stosowania filtrów o niewielkiej średnicy porów wprowadza do ostatecznego wyniku znaczną niepewność – w oparciu o dane eksperymentalne i równanie (4.2) rosła ona ponad 2,5-krotnie[55]. Podjęto więc decyzję, iż z punktu widzenia ogólnego opisu wpływu pola magnetycznego na adsorpcję, na obecnym etapie badań, ważniejsza jest mniejsza niepewność wyniku niż dysponowanie wynikami z większej liczby metod. Jednocześnie jeszcze raz należy podkreślić, iż stosowanie dwóch

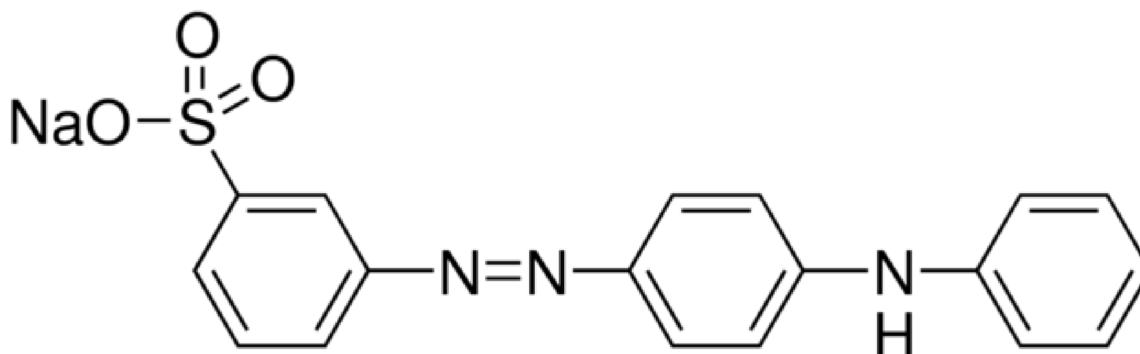
---

[55] Rzecz jasna w takim przypadku zmieniała się również kinetyka procesu, nawet gdy stężenie początkowe żółcieni metanilowej i masa węgla aktywnego pozostawały takie same w obu przypadkach.

metod wymagających różnych postaci adsorbatu nie gwarantuje, że wyniki z jednej metody można poprawnie i spójnie interpretować.

9.1. Materiały i metody

Tak jak we wszystkich wcześniej opisanych eksperymentach woda wykorzystana do przygotowania wszystkich roztworów była oczyszczona przez system Millli-Q plus dostarczony przez Millipore, USA. Wszelkie odczynniki nieorganiczne miały czystość „per analysis" i zostały dostarczone przez POCh Gliwice. Adsorbat, którym była żółcień metanilowa (sól sodowa kwasu 3-(4-anilinofenylazo)benzosulfonowego) o czystości >98% dostarczona przez Sigma Aldrich. Chemiczną strukturę tej cząsteczki przedstawiono na rysunku 9.1. Adsorbenty węglowe – pirolizowany grafit (ten sam, który był wykorzystany w eksperymencie opisanym w rozdziale 8.) oraz węgiel aktywny uzyskany z pestek wiśni również pochodzą z Sigma Aldrich.

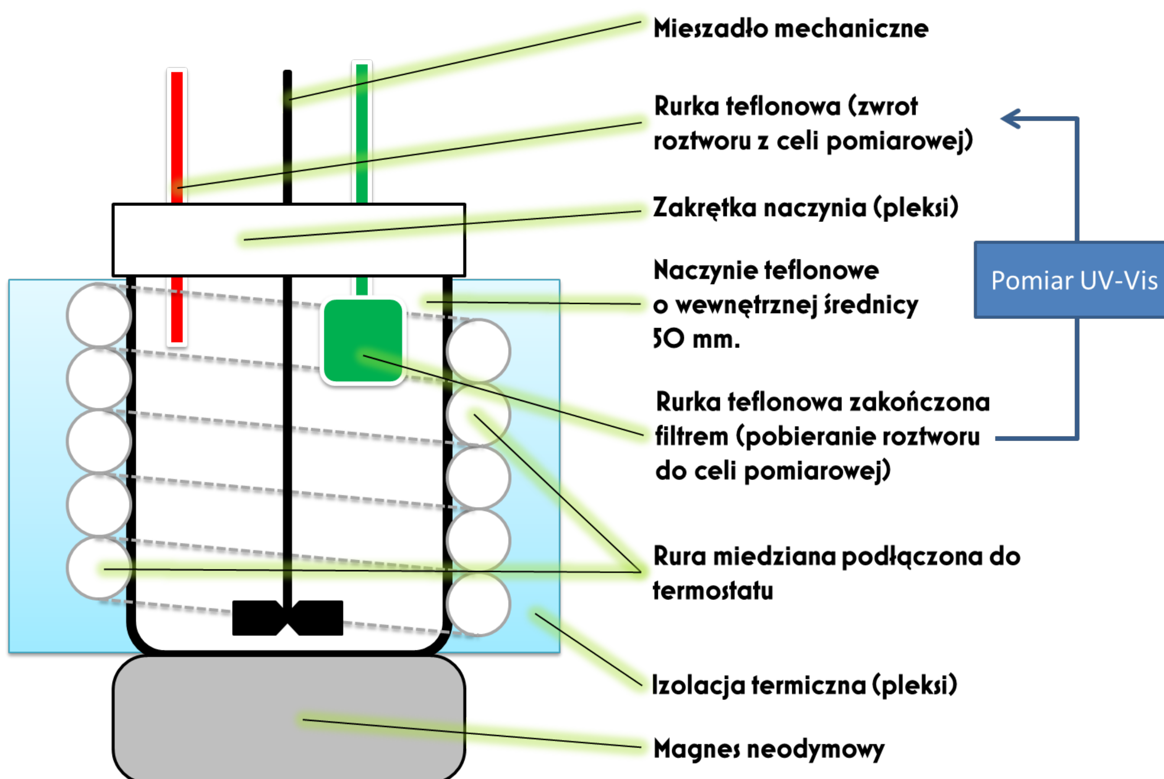


Rysunek 9.1. Struktura chemiczna żółcieni metanilowej.

Schemat układu wykorzystanego w eksperymencie adsorpcyjnym jest przedstawiony na rysunku 9.2. Na potrzeby eksperymentu wykonano teflonowe naczynie o średnicy wewnętrznej 50mm, dopasowane do zwoju miedzianej rury, przez którą przepływała woda z termostatu. Takie rozwiązane było podyktowane faktem, iż wykorzystane magnesy neodymowe generowały stosunkowo silne pole magnetyczne, co uniemożliwiało ich wykorzystanie w wykonanej z magnetycznych elementów wytrząsarce z termostatowaną kąpielą wodną. Jednocześnie same magnesy są podatne na korozję i takie ich zastosowanie wymagałoby odpowiedniego zabezpieczenia magnesów.

W wykonanej z pleksi zakrętce wykonano szereg otworów, które umożliwiały ciągłe mieszanie roztworu, pobieranie roztworu do celi przepływowej spektrofotometru UV-Vis, a także jego zawracanie. Znajdował się w niej również otwór, przez który możliwe było dodawanie adsorbatu/adsorbentu, a także monitorowanie temperatury roztworu.

Takie rozwiązanie w kwestii termostatowania sprawia co prawda, że ustalenie temperatury wewnątrz naczynia zajmuje nawet 30 minut, jednak nie wpływa na stabilność. Eksperymentalnie potwierdzono, że dryf temperatury na przestrzeni 24 godzin nie przekracza 0,4 K.



Rysunek 9.2. Schemat zastosowanego układu pomiarowego.

Przed serią opisywanych eksperymentów węgiel aktywny był dokładnie oczyszczony – przez 5 dni porcja o masie 200 gramów była nieprzerwanie wytrząsana w 2L wody redestylowanej. Co 24 godziny woda była wymieniana. Przez kolejnych 5 dni procedura ta była powtarzana z 10% roztworem metanolu, a następnie znów z wodą redestylowaną do czasu, aż po 24 godzinach supernatant nie wykazywał absorpcji promieniowania w zakresie 800-200 nm (co potwierdzono pomiarami z wykorzystaniem spektrofotometru Carry 100,

Varian). Oczyszczony węgiel aktywny był suszony na powietrzu, a następnie przez 48 godzin wygrzewany w temperaturze 60 stopni Celsjusza. Następnie ziarna węgla aktywnego rozdzielono na frakcje względem ich rozmiarów z wykorzystaniem sit o różnej średnicy otworów. W eksperymentach wykorzystano frakcję, której przynajmniej jeden wymiar przestrzenny zawierał się w przedziale od 0,8 mm do 1,2 mm. Przed każdym indywidualnym pomiarem porcja węgla aktywnego była wygrzewana w 60 stopniach Celsjusza oraz „przedmuchiwana" strumieniem azotu w celu usunięcia ewentualnie zasorbowanej pary wodnej i dwutlenku węgla[56].

Wstępna walidacja procedury sugerowała, że najmniejszym błędem[57] pomiary kinetyki adsorpcji obarczone są, gdy adsorbat dodaje się do roztworu buforu fosforanowego (100 mL, pH=7,06, moc jonowa I=0,1) i prowadzi się mieszanie takiej suspensji przez co najmniej 15 minut. Ostateczna procedura zakładała 20 minut takiego kondycjonowania. W przypadku eksperymentu w polu magnetycznym na tym etapie układ był już wystawiony na działanie tego pola. Dopiero później dodawano do takiej zawiesiny 3,5mL roztworu żółcieni metanilowej tak, aby stężenie początkowe adsorpcji wynosiła 45 mg/L[58]. Wówczas, po 45 sekundach, rozpoczynano pomiar z wykorzystaniem spektrofotometru Carry 300 z kwarcową pomiarową celą przepływową. Porcja roztworu była pobierana przez 30 sekund, co z kolei gwarantowało kompletną wymianę roztworu w celi pomiarowej. Położony został na to duży nacisk, gdyż w przypadku tego eksperymentu pomiary były wykonywane od najwyższego do najniższego stężenia, czyli wbrew dobrej praktyce laboratoryjnej. Również i na tym etapie osobna seria pomiarów wykazała, że na kompletną wymianę roztworu w celi potrzeba 23-24 sekund.[59] Pomiar był przeprowadzony w stałych odstępach czasowych: co

---

[56] Dokładna procedura obejmowała: odważenie porcji węgla aktywnego, wygrzewanie w temperaturze 60 stopni Celsjusza przez 30 minut, kontrolę masy (po częściowym ostygnięciu), umieszczenie w naczyniu, przez które przepływał azot, a następnie ostateczny pomiar masy (ta była wykorzystywana do obliczeń). Przyjęto, że węgiel będzie wykorzystany, czyli zanurzony w roztworze, nie później niż 5 minut od zakończenia kontaktu ze strumieniem azotu. W rzeczywistości czas ten był krótszy i wynosił około 2-3 minuty.

[57] Oraz najmniejszą niepewnością pomiarową obliczoną zgodnie z równaniem (4.2).

[58] Absorbancja początkowa wynosiła wówczas 2,6 – w zakresie liniowej zależności absorbancji od stężenia; owa liniowość kończyła się przy absorbancji około 3,0.

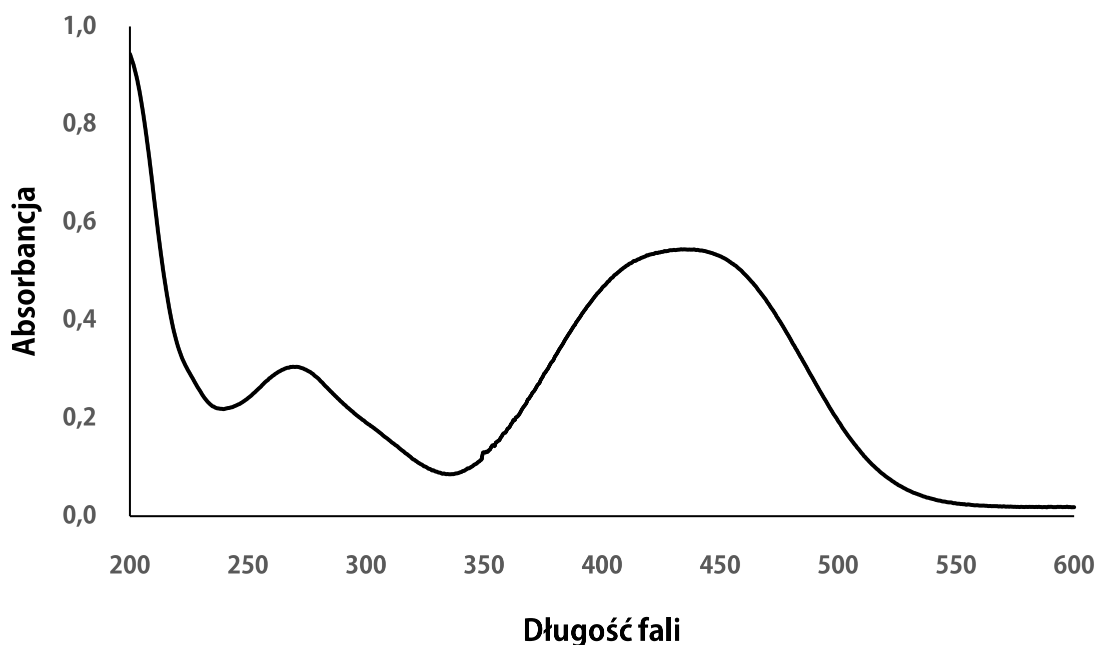
[59] Aby wyznaczyć taki czas dokonywano pomiaru roztworu żółcieni metanilowej, a następnie teflonową rurkę, którą pobierany był roztwór zanurzano w roztworze innego barwnika (w tym wypadku indygokarminu), a za czas kompletnej wymiany uznawano najkrótszy czas pracy pompy, po którym nie było widać na spektrum UV-Vis pików charakterystycznych dla żółcieni metanilowej oraz wysokość pików charakterystycznych dla indygokarminu była zgodna z zastosowanym stężeniem tego barwnika.

5 minut od 1 do 121 minuty, co 15 minut od 121 minuty do 241 minuty, co 30 minut od 241 minuty do 361 minuty, co 45 minut od 361 minuty do 1036 minuty, co 75 minut od 1036 minuty do 2161 minuty. Kolejne interwały pomiarowe wynosiły już: 180 minut, 240 minut, 300 minut, 360 minut, 420 minut, 480 minut oraz 600 minut. W niniejszej pracy, aby zachować przejrzystość wykresów pokazane są wyniki ze 160 godzin pomiarów, jednak ostatnie punkty były mierzone po 240 godzinach.

Za każdym razem widmo było zbierane w zakresie 600-200 nm przez jedną minutę. Zbieranie widma w szerokim zakresie umożliwiło wykrycie ewentualnych nieprawidłowości – jak choćby wytworzenie się w celi pomiarowej pęcherzyka powietrza. W takim wypadku możliwe było wprowadzenie stosownych korekt umożliwiających obliczenie stężenia barwnika. Przykładowe widmo adsorpcji UV-Vis dla żółcieni metanilowej przedstawione są na rysunku 9.3. Jak widać w mierzonym zakresie roztwór barwnika ma dwa piki na widmie, co pozwala w uzasadnionych przypadkach korzystać z piku o maksimum 275 nm zamiast wyższego piku przy 445 nm. Wybór tego drugiego jako podstawowego służącego do pomiarów stężenia żółcieni metanilowej podyktowany był prostym faktem – liniowość zależności absorbancji od stężenia barwnika została potwierdzona w zakresie do absorbancji 3,1. Tak szeroki zakres gwarantuje większą czułość pomiaru niż w przypadku obliczania stężenia z piku zlokalizowanego w zakresie ultrafioletu.

Cała seria pomiarowa była poprzedzona kalibracją detektora spektrofotometru UV-Vis względem 0% transmisji (pomiar z zasłoniętym detektorem) oraz 100% transmisji (wzorcem był roztwór stosowanego buforu).

Ze względu na długi czas pomiaru pojedynczej próbki (10 dni) oraz nacisk położony na powtarzalność wyników przebadano kinetykę zaledwie dla jednego początkowego stężenia oraz w polu magnetycznym generowanym tylko przez jeden pomiar magnesów. Wynikało to z faktu, iż wiele innych prac badających pole magnetyczne [20] dowodzi, że jeżeli efekt jest w ogóle obecny, to występuje już w polu magnetycznym najsłabszego z dostępnych magnesów. Dodatkowo zarówno dla pola geomagnetycznego, jak i pola magnetycznego eksperyment przeprowadzono w 4 powtórzeniach. Uwzględniając w całkowitym rachunku czasowym optymalizację procedury pomiaru kinetyki omawiany fragment badań rozciągnięty był na ponad 5 miesięcy pracy.



Rysunek 9.3. Przykładowe widmo absorpcji UV-Vis żółcieni metanilowej.

Po ustaleniu czasu niezbędnego do uzyskania równowagi przez układ pomiarowy podjęto badania izoterm adsorpcji. W tym wypadku zastosowano analogiczną procedurę do tej opisanej w przypadku pomiaru kinetyki procesu. Za czas niezbędny do uzyskania równowagi przyjęto 14 dni. Aby mieć pewność, iż uzyskana została równowaga rzeczywisty pomiar miał miejsce po 18 dniach. W przypadku dwóch najsłabszych magnesów stałych możliwe było prowadzenie 6 procesów adsorpcji jednocześnie. W pozostałych przypadkach pola nie interferowały ze sobą tylko, gdy jednocześnie prowadzone były 3 procesy. Fakt ten limitował szybkość badań oraz liczebność niezależnych powtórzeń eksperymentu dla każdego z punktów. Ostatecznie wszelkie wyniki przedstawione w dalszej części tego rozdziału to średnie z zaledwie dwóch pomiarów[60]. Prezentowane wyniki są więc efektem 8 miesięcy niemal nieprzerwanego prowadzenia pomiarów.

Podobnie jak w przypadku badań opisanych w poprzednim rozdziale adsorbat był charakteryzowany poprzez niskotemperaturową adsorpcję azotu wykonaną

[60] Ponieważ niepewności pomiarowe przedstawiane w niniejszej pracy są obliczane na podstawie równania (4.2) znikoma próba wyklucza sensowność ich prezentowania na wykresach.

z wykorzystaniem urządzenia ASAP 2405 (Micromeritics Inc.). Próbka ciała stałego była przed pomiarem odgazowana w 150°C.

Zmierzone zostały także **widma FT-IR** węgla aktywnego z zaadsorbowaną na jego powierzchni żółcienią metanilową (wybrano 3 stężenia początkowe, dla porównania w każdym przypadku przygotowano jedną próbkę, dla której proces zachodził w polu geomagnetycznym i jedną w polu magnetycznym magnesu stałego. Po przeprowadzeniu adsorpcji zgodnie z opisaną wcześniej procedurą ciało stałe było odfiltrowywane – przenoszone na szalki Petriego i suszone przez 24 godziny w temperaturze 60°C. Jeżeli adsorpcja była prowadzona w polu magnetycznym magnesu stałego szalki, na czas suszenia, również były umieszczane na tym samym magnesie. Widma FT-IR rejestrowane były za pomocą spektrometru Nicolet 6700 wyposażonego w przystawkę ATR z kryształem diamentu. W celu otrzymania widm ATR/FT-IR próbka badanego materiału była mechanicznie dociskana do kryształu diamentu. Widma rejestrowano w zakresie 4000-400 cm^{-1}. Interferogramy składały się z 256 skanów. Normalizacji widm dokonano porównując otrzymane widma do widma tła, którym był KBr.

Liczne prace przedstawiają rozmaite metody analizy widm w podczerwieni [165-167]. W niniejszej pracy zastosowana została metoda PCA (z ang. Principial Component Analysis) czyli analiza składowych głównych. Jest to metoda, która pozwala na zredukowanie wymiarowości badanego zestawu danych[61]. W wielu przypadkach okazuje się, że zmienne opisujące układ są ze sobą skorelowane (powiązane) i w celu uzyskania pełnego obrazu opisywanego zjawiska nie jest konieczne, aby opisywać wszystkie te zmienne [168]. W metodzie PCA zakłada się, że możliwe jest matematyczne znalezienie nowych osi (kierunków), które lepiej „opisują" wyjściowy zestaw danych i pozwalają na przykład na ich pogrupowanie. Główne składowe są więc nowymi, nieobserwowalnymi zmiennymi, które są kombinacją liniową mierzonych (początkowych) zmiennych. Pierwsza składowa jest wyodrębniana w taki sposób, aby w jak największym stopniu wyjaśniała wariancję zmiennych początkowych, nazywanych też zmiennymi wejściowymi. Kolejna składowa jest zaś wyznaczana w taki sposób, aby maksymalnie wyjaśniać zmienność, która nie została wyjaśniona przez poprzednie główne składowe [168]. Podkreślić należy fakt, że

[61]Sformułowanie „zestaw danych" będzie w niniejszej pracy używane wymiennie z określeniem „zbiór danych". Określane nim będę wszystkie wartości absorbancji w analizowanym zakresie dla wszystkich zmierzonych widm.

składowe główne są do siebie wzajemnie ortogonalne, co oznacza, iż nie są ze sobą skorelowane.

Interpretację analizy PCA ułatwiają ładunki czynnikowe – są to współczynniki korelacji pomiędzy zmiennymi mierzonymi eksperymentalnie a składowymi głównymi. Opisuje się przy ich pomocy wkład zmiennych do poszczególnych składowych głównych [169][62].

Jak wspomniano – dla wszystkich próbek widmo było mierzone w zakresie 4000-400 cm^{-1}, ale węższy region: 1300-400 cm^{-1}, który w tym wypadku zawiera najwięcej informacji, został poddany analizie PCA. Przed przeprowadzeniem niezbędnych obliczeń wszystkie widma zostały znormalizowane względem piku występującego przy 669 cm^{-1}. Zmiennymi w tym wypadku były wartości znormalizowanej absorbancji. PCA przeprowadzono zarówno dla znormalizowanych danych, jak i dla pierwszej pochodnej widma, wygładzonej z zastosowaniem filtra Savitzky'ego-Golaya [170]. Do analizy wykorzystano program Unscrambler 10.1 (Camo Software AS., Norwegia).

Przy okazji każdego etapu badań wyniki uzyskane na węglu aktywnym były porównywane do danych otrzymanych z wykorzystaniem grafitu (tego samego, który wykorzystywany był w rozdziale 8.). Zasadniczą różnicą pomiędzy tymi układami jest to, iż na powierzchni grafitu, zgodnie z danymi literaturowymi, znajduje się dużo mniej grup zdolnych do dysocjacji. W związku z tym brak wpływu pola magnetycznego w przypadku jednego z adsorbentów przy jednoczesnym wpływie pola na adsorpcję na drugim adsorbencie sugerowałby, że istotnym czynnikiem w tym wypadku może być proces dysocjacji grup powierzchniowych (choć nie tylko, bowiem różnica w porowatości przy podobnym procesie dedukcji prowadziłaby do skierowania podejrzeń na np. równowagi dyfuzyjne). Możliwe jest też, iż w materiale lepiej przewodzącym powstają, w polu magnetycznym, prądy wirowe.

W przypadku adsorpcji na graficie przeprowadzono analogiczne optymalizacje procedur pomiarowych. Wystąpiły jednak drobne różnice wynikające z właściwości układu. Podstawową jest to, iż wielokrotnie mniejsza powierzchnia właściwa wymusiła stosowanie wielokrotnie większych naważek adsorbentu w badaniach. To oraz fakt, iż

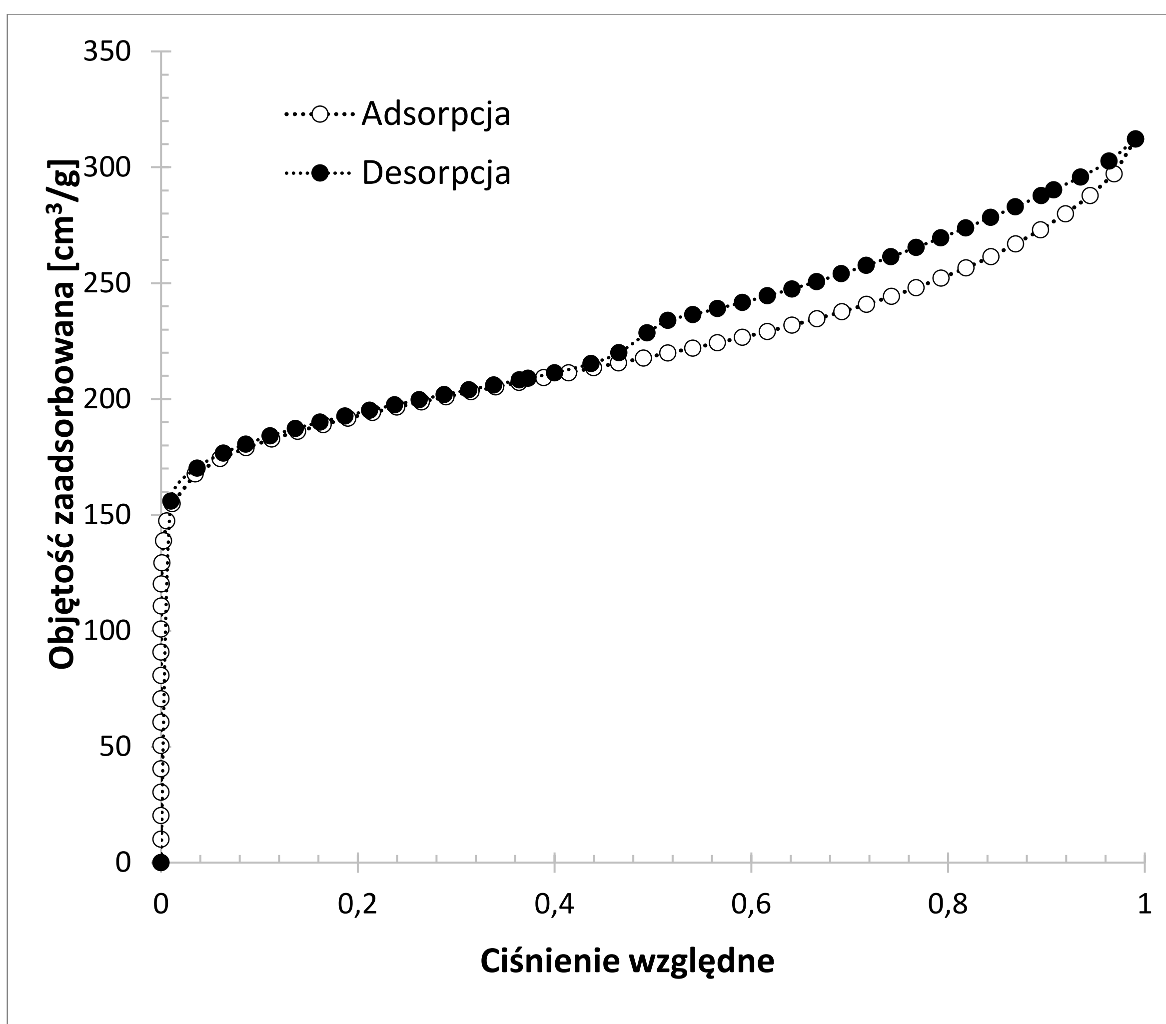
[62] W praktyce w analizie bierze się pod uwagę jedynie najwyższe ich wartości bezwzględne.

w przeciwieństwie do węgla grafit był stosowany w postaci proszku, wykluczyło możliwość pomiaru kinetyki z wykorzystaniem tej samej metody, co opisana powyżej. Duża zawartość frakcji ciała stałego prowadziła do zapychania się filtra. Dlatego przeprowadzono pomiary, w ramach których co 5 minut pobierano 5 mL zawiesiny, którą natychmiast filtrowano[63]. Równowaga ustalała się już po około 10-15 minutach. Przez to w dalszej części tego rozdziału nie będą przedstawiane dane dotyczące analizy kinetyki adsorpcji – byłaby to bowiem analiza opierająca się zaledwie o 3 punkty. Wszystkie dane dotyczące równowagi adsorpcyjnej pochodzą zaś z eksperymentów, w których adsorbat pozostawał w kontakcie z adsorbentem przez 60 minut, a następnie frakcję ciała stałego odfiltrowywano z wykorzystaniem nylonowego filtra strzykawkowego o średnicy porów 0,2 μm.

9.2. Charakterystyka układu

Zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez IUPAC [48] izoterma adsorpcji azotu na badanym węglu aktywnym (przedstawiona na rysunku 9.4.) jest charakterystyczna dla materiałów mezoporowatych. Potwierdzają to stosowne obliczenia umożliwiające obliczenie rozkładu wielkości porów (który jest przedstawiony na rysunku 9.5). Histereza adsorpcyjna sprawia, że dane dotyczące porowatości można obliczyć zarówno z przebiegu adsorpcji jak i desorpcji. Szczególnie w przypadku desorpcji wyraźny jest pik świadczący o obecności porów o średnicy około 40 Å.

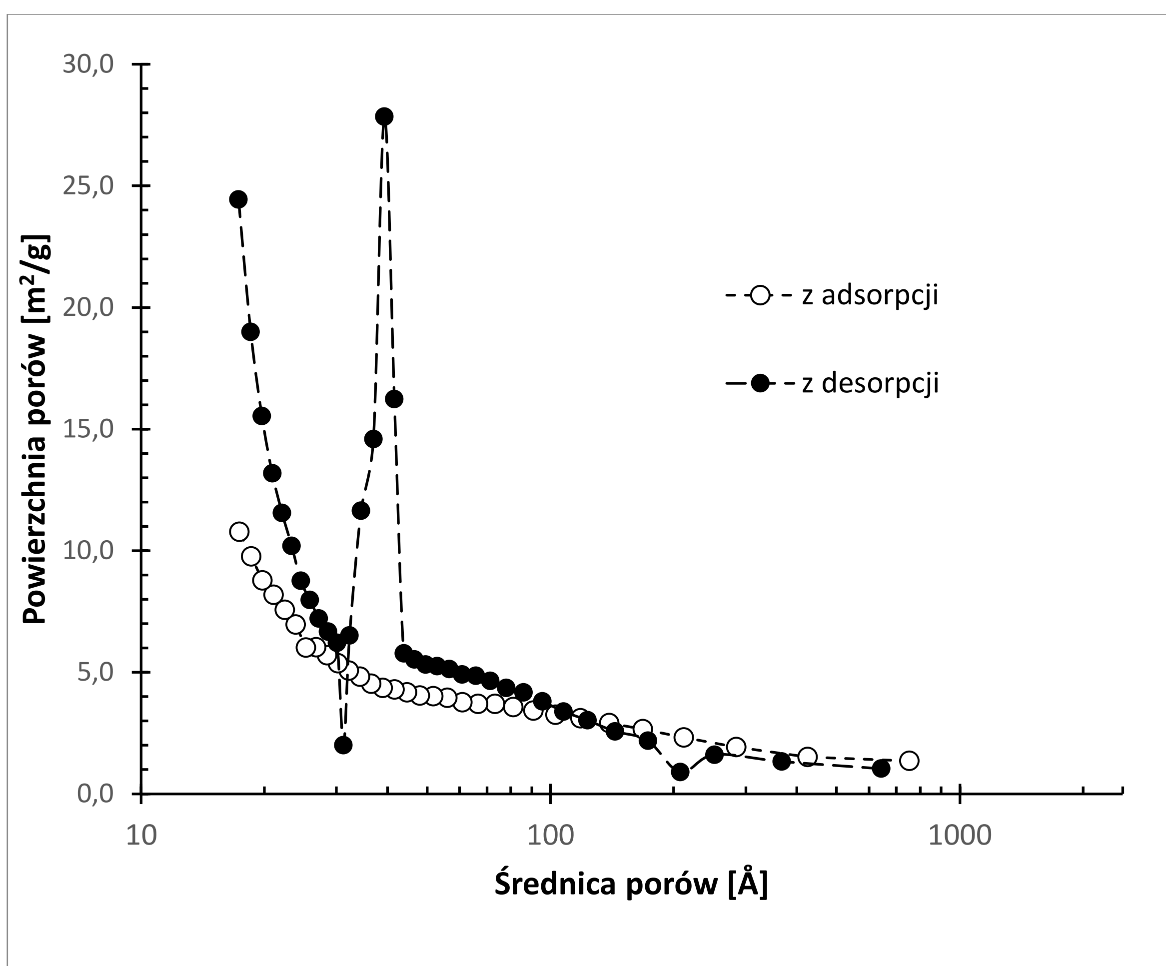
[63] Przy każdym kolejnym punkcie brano poprawkę na zmianę objętości roztworu pomiędzy pobraniami.



Rysunek 9.4. Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu na zastosowanej w eksperymencie frakcji granulowanego węgla aktywnego.

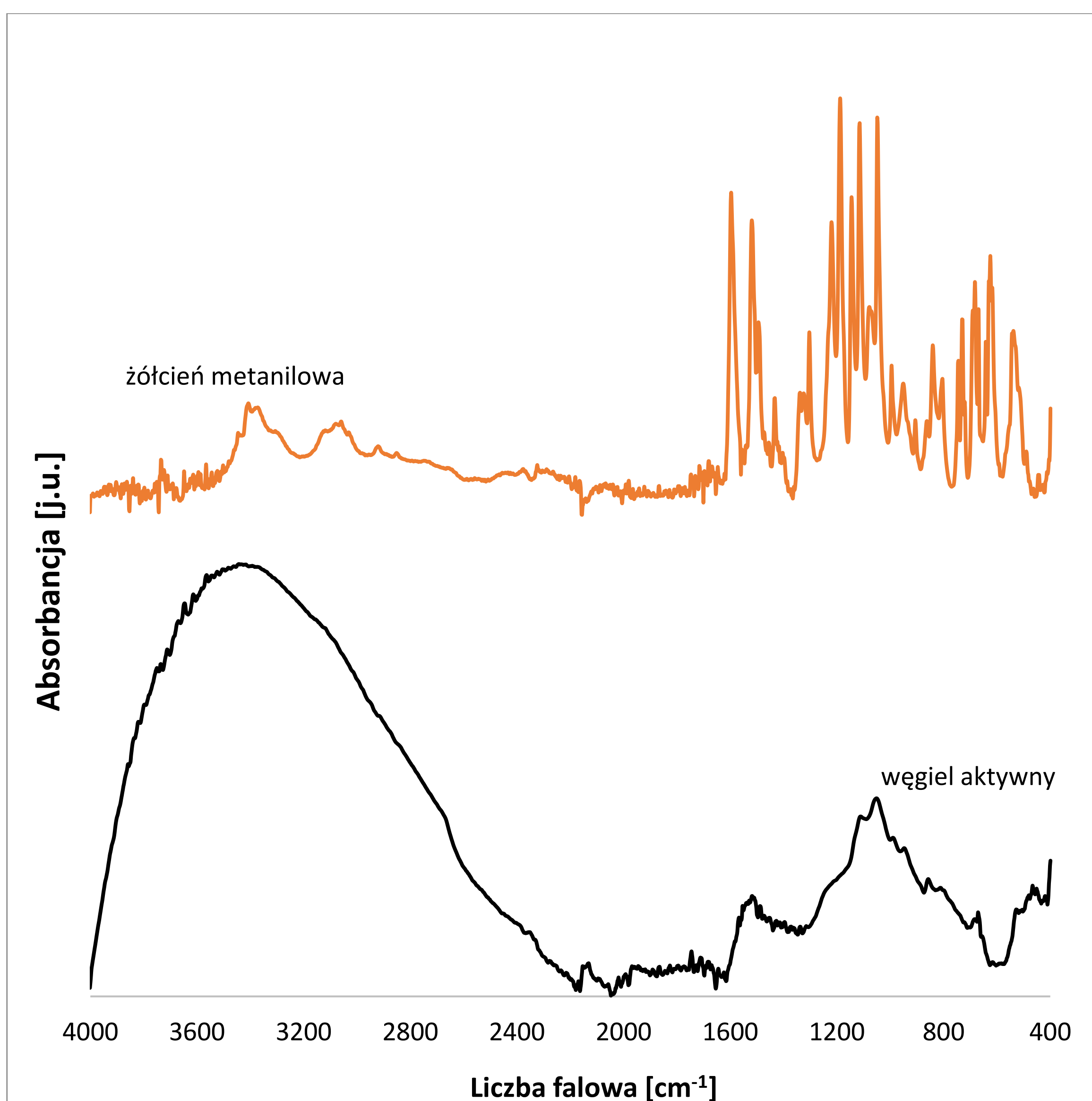
Należy jednak zaznaczyć, że nie można wykluczyć, iż rozkład wielkości porów nie jest monomodalny – zarówno rozkład z adsorpcji, jak i desorpcji wykazuje trend wzrostowy świadczący o obecności porów o średnicach mniejszych niż 20 Å. Ze względu na fakt, iż zakres ten nie był specjalistycznie przebadany nie można jednak wykluczyć obecności mikroporów[64].

[64] Z wyprzedzeniem należy w tym miejscu nadmienić, iż pozostałe badania sugerują, że adsorbent w rzeczywistości jest mikroporowaty – multieksponencjalny model kinetyki adsorpcji wyróżnia bowiem udział stosunkowo powolnego etapu adsorpcji, który najprawdopodobniej jest związany z dyfuzją adsorbatu w mikroporach.



Rysunek 9.5. Rozkład średnicy porów uzyskany na podstawie izotermy adsorpcji przedstawionej na rysunku 9.4.

Rysunek 9.6. przedstawia widmo FT-IR badanego węgla aktywnego oraz żółcieni metanilowej. Szeroki pik w zakresie 2800-4000 cm^{-1} świadczy najprawdopodobniej o obecności zaadsorbowanej na powierzchni materiału pary wodnej. Wielce prawdopodobne, iż na jego powierzchni obecne są także grupy hydroksylowe, szerokie pasma są często charakterystyczne właśnie dla monomerów kwasów karboksylowych i grup karboksylowych z mostkami wodorowymi. Jednak w tym wypadku brak jest silnych i wyraźnych pasm przy 1690-1760 cm^{-1}, które świadczą o obecności wiązań C=O. W związku z tym należy poddać w wątpliwość obecność na powierzchni badanego węgla grup karboksylowych. Większość pasm, które można wyraźnie wyróżnić na widmie znajduje się w zakresie daktyloskopowym, przez co ich interpretacja jest trudna i niejednoznaczna [9]. Brak wyraźnych pasm w zakresie 2100-1600 cm^{-1} sugeruje, że na powierzchni węgla aktywnego nie ma atomów węgla połączonych wiązaniami wielokrotnymi.



Rysunek 9.6. Widmo FT-IR węgla aktywnego i żółcieni metanilowej.

Podjęta została także próba ilościowego określenia jak dużo grup o określonym charakterze (kwasowe, zasadowe etc.) zdolnych do dysocjacji znajduje się na powierzchni. W tym celu stosowana była metoda Boehma [171-172]. Niestety, z nieznanego powodu, wyniki okazały się być bardzo niepowtarzalne pomimo wielu podjętych prób. W związku z tym nie będą w niniejszej pracy prezentowane. W dalszej części tego rozdziału przedstawione zostaną wyniki świadczące o tym, że najprawdopodobniej nie dochodzi do zmiany mechanizmu adsorpcji żółcieni metanilowej na powierzchni węgla aktywnego pod wpływem pola magnetycznego, pomimo iż różnica w ilości zaadsorbowanej jest statystycznie istotna. Jednocześnie z niniejszych badań wynika, iż pole nie wpływa na ilość zaadsorbowaną na

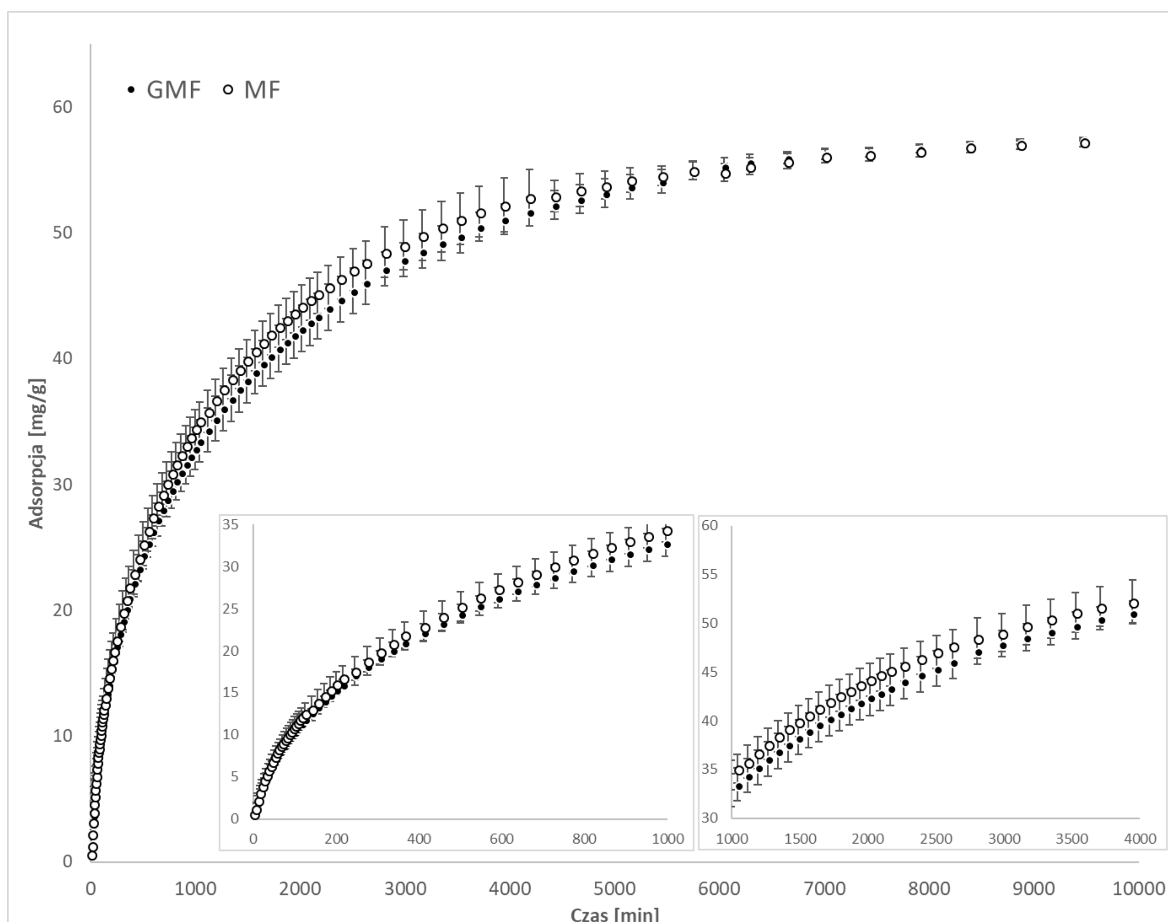
powierzchni grafitu – co może świadczyć o tym, iż istotną rolę gra tu właśnie ładunek na powierzchni wynikający z obecności grup zdolnych do dysocjacji. Nie można też wykluczyć, iż to właśnie równowaga dysocjacyjna może być w tym wypadku zaburzona. Niemniej grafit ma o wiele mniejszą powierzchnię właściwą i porowatość, więc nie mamy podstaw, aby wykluczyć np. rolę równowag dyfuzyjnych.

Z tego względu w przyszłości powinny zostać podjęte próby określenia tego, jak pole magnetyczne wpływa na równowagę dysocjacji grup powierzchniowych węgla aktywnego. Metoda Bohema wydaje się być naturalnym wyborem przy projektowaniu tego typu eksperymentu. W tym wypadku jednak nie udało się z jej pomocą uzyskać wartościowych wyników.

Widmo żółcieni metanilowej nie będzie w tym miejscu szerzej komentowane bowiem jest ono zgodne z tym, co zostało opublikowane w literaturze naukowej [173]. Pomiar ten można więc uznać za rutynowy – potwierdzający, iż w zastosowanym adsorbacie mamy do czynienia ze wszystkimi grupami funkcyjnymi, które widać na rysunku 9.1 (przedstawiającym cząsteczkę barwnika).

9.3. Adsorpcja żółcieni metanilowej na węglu aktywnym – badanie wpływu pola magnetycznego

Pierwszym etapem badań adsorpcyjnych było ustalenie czasu niezbędnego do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej. Procedura została opisana we wcześniejszej części tego rozdziału – wyniki pomiarów w polu magnetycznym magnesu stałego 55x10 przedstawiono na rysunku 9.7. Wstępne wnioski dotyczące kinetyki zostały przedstawione w rozdziale 9.1., w tym miejscu nacisk zostanie położony na badanie ewentualnego wpływu pola magnetycznego na szybkość procesu. Wstępna („wzrokowa") analiza wyników prowadzi raczej do stwierdzenia, iż pole magnetyczne nie wpływa na szybkość przebiegu procesu. Co prawda można pokusić się o przeprowadzenie sparowanego testu studenta na wybranych obszarach (np. 1000-3500 minut), który wykaże istnienie statystycznie istotnej różnicy na tym etapie procesu, jednak podejście takie, ze względu na wybiórczość, nie daje wiarygodnych wyników. Dużo lepszym i merytorycznie uzasadnionym byłoby dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych (tak, jak w przypadku izoterm adsorpcji, o których była mowa w rozdziałach 7. i 8.)



Rysunek 9.7. Kinetyka adsorpcji żółcieni metanilowej na węglu aktywnym w polu geomagnetycznym oraz polu magnesu 55x10; stężenie początkowe adsorbatu wynosiło 5mg/L

W celu porównania przebiegu krzywych kinetyki wybrano w tym momencie tak zwane równanie multieksponencjalne, przybliżające sumaryczny proces kombinacją liniową procesów o kinetyce pierwszego rzędu [160]. Jest ono dane następującym równaniem:

$$a = a_{eq} - a_{eq} \sum_{i=1}^{n} f_i \exp(-k_i t) \qquad (9.1)$$

gdzie f_i oraz k_i to kolejno bezwymiarowe współczynniki określające udział danego procesu składowego[65] oraz stała kinetyczna tego procesu. W tym wypadku dopuszczono maksymalnie 3 procesy składowe (n=3). Wyniki optymalizacji zebrane są w tabeli 9.1.

[65] Można dopuścić dowolną liczbę tych współczynników (a więc i dowolną liczbę składowych procesów o kinetyce pierwszego rzędu), ale należy pamiętać o tym, iż suma wszystkich współczynników f_i musi wynosić 1.

Model jest sześcioparametrowy (trzy parametry f_i i trzy parametry k_i), co uniemożliwia klarowne przedstawienie obszarów niepewności zoptymalizowanych parametrów. Jednak uproszczona procedura numeryczna (podobna do tej opisanej w dodatku B) pozwoliła stwierdzić, iż na poziomie istotności 0,05 nie ma statystycznie istotnej różnicy pomiędzy kinetyką adsorpcji w polu geomagnetycznym, a kinetyką adsorpcji w polu magnetycznym magnesu 55x10. Tak jak wspomniano wcześniej – wnioski te, na podstawie wiarygodnych przesłanek, zostały uogólnione na wszystkie dostępne magnesy stałe.

Tabela 9.1. Parametry modelu multieksponencjalnego dla kinetyki adsorpcji żółcieni metanilowej na węglu aktywnym w polu geomagnetycznym oraz polu magnetycznym magnesu stałego.

	f_1	f_2	f_3	k_1 [1/min]	k_2 [1/min]	k_3 [1/min]
GMF	0,8804	0,1195	0,0001	$6{,}82 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	12,31
MF	0,8796	0,1203	0,0001	$7{,}15 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	12,49

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż przebadany proces powinniśmy, w oparciu o te dane, traktować jako kombinację liniową dwóch procesów – szybkiego, którego udział to 88%, oraz powolnego, którego stała kinetyczna jest przynajmniej o dwa rzędy wielkości niższa (osiągnięta została minimalna wartość dopuszczalna w analizie numerycznej). Ten drugi proces najprawdopodobniej dotyczy dyfuzji i adsorpcji w porach adsorbentu.

Ze względu na długotrwały czas zbierania danych oraz brak różnicy pomiędzy czasem niezbędnym do uzyskania równowagi w polu geomagnetycznym oraz polu magnetycznym generowanym przez magnes stały, założono, że sytuacja ma się podobnie dla wszystkich stosowanych magnesów. Założenie takie jest uzasadnione z dwóch względów. Po pierwsze – ponieważ przebadany magnes generował drugie najsilniejsze pole magnetyczne, a w badaniach wykazujących wpływ pól magnetycznych na układy chemiczne zwykle obserwuje się wysycenie efektu magnetycznego w polach o porównywalnej sile [20, 85][66]. Po drugie – omówione w dalszej części badania adsorpcyjne nie wykazują różnicy pomiędzy izotermami adsorpcyjnymi uzyskanymi w polach wszystkich magnesów stałych.

[66] To znaczy: jeżeli efekt jest mierzalny, to zastosowanie silniejszego pola zwykle nie skutkuje faktem, iż efekt jest silniejszy (większy/wyraźniejszy).

Należy jednak zwrócić uwagę, iż badania kinetyczne w tej postaci były ograniczone przez maksymalne stężenie początkowe adsorbatu. Zastosowanie wyższych stężeń skutkowałoby wyjściem z zakresu liniowości krzywej kalibracyjnej. Jednocześnie prowadzenie badań w innym modelu (z ciągłym pobieraniem i rozcieńczaniem próbki) wydłużyłoby czas niezbędny do prowadzenia badań kilkukrotnie[67]. Należy także liczyć się z tym, iż konieczność rozcieńczania pobranej próbki wprowadzałaby do procedury dodatkowe źródło niepewności pomiarowej, co skutkowałoby obniżeniem jakości prezentowanych danych. Naturalnym rozszerzeniem prezentowanych badań powinno być przeanalizowanie tego, czy sumaryczna kinetyka procesu różni się, gdy adsorpcje równowagowe się różnią (czyli właśnie dla wyższych stężeń początkowych adsorbatu).

Na rysunku 9.8. przedstawiono izotermy adsorpcji żółcieni metanilowej na powierzchni grafitu w polu geomagnetycznym oraz w polach generowanych przez różne magnesy stałe. Przeprowadzona analiza danych eksperymentalnych wykazała, że w przypadku tego zestawu wyników optymalnym modelem je opisującym jest model Langmuira[68]. Parametry najlepszych dopasowań tego modelu są zebrane w tabeli 9.2.

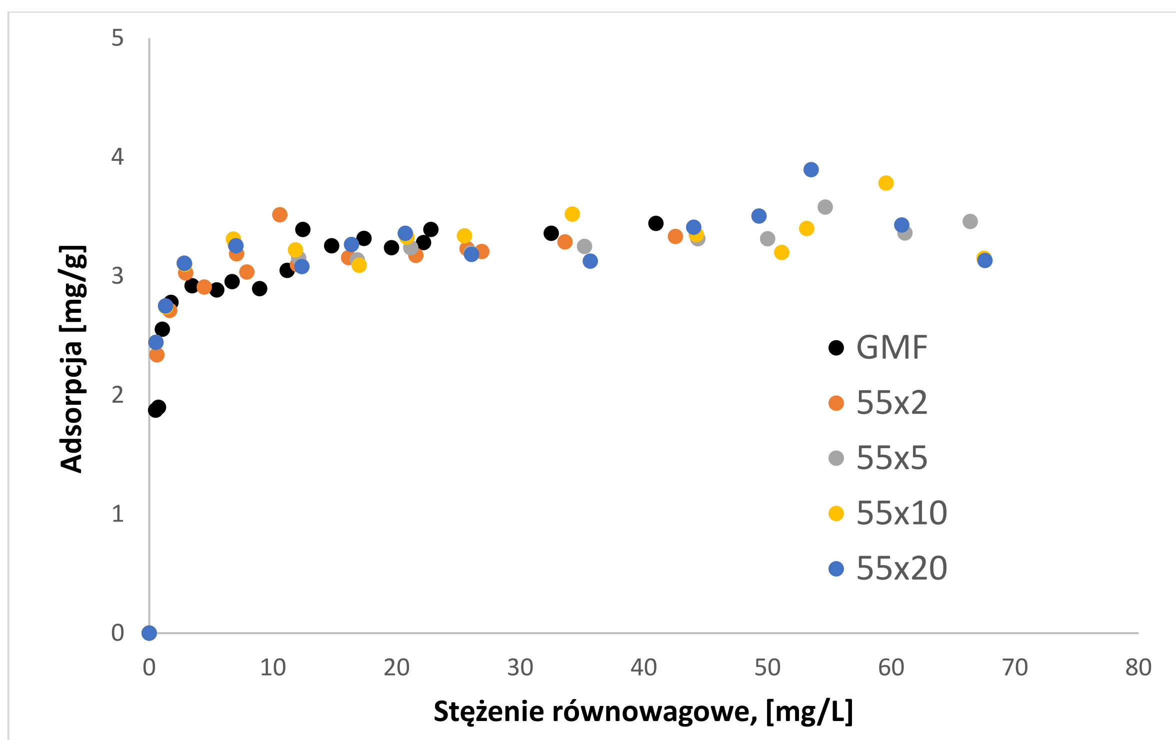
Tabela 9.2. Parametry modelu Langmuira dopasowanego do izoterm adsorpcji żółcieni metanilowej na graficie, uzyskanych w polu geomagnetycznym oraz polach magnetycznych generowanych przez magnesy stałe.

	Pole magnetyczne				
	GMF	**55x2**	**55x5**	**55x10**	**55x20**
a_m [mg/g]	3,327	3,285	3,344	3,381	3,384
k [L/mg]	2,257	3,055	3,547	3,38	3,173

W przypadku każdego z dopasowania modelu określono także czy wartość oczekiwana reszt wynosi 0 (test t-Studenta), czy rozkład reszt wokół wartości średniej jest normalny (test Shapiro-Wilka), oraz czy jest heteroskedastyczny (test Goldfelda-Quandt'a). Zastosowano

[67] Przy takiej samej liczbie powtórzeń oraz przy porównywalnej liczbie punktów eksperymentalnych.
[68] Szczegółowe etapy analizy nie będą tu omawiane, ponieważ są one identyczne z tymi przedstawionymi w rozdziale 8. Warto zaznaczyć, iż model Langmuira okazał się być najlepszym spośród zaproponowanych dla wszystkich izoterm w uzyskanych w polu magnetycznym magnesów stałych. W przypadku pola geomagnetycznego lepsze współczynniki dopasowania uzyskano dla izoterm: Fritza-Schundlera i, w pewien sposób „pokrewnej" do izotermy Langmuira, izotermy Sipsa.

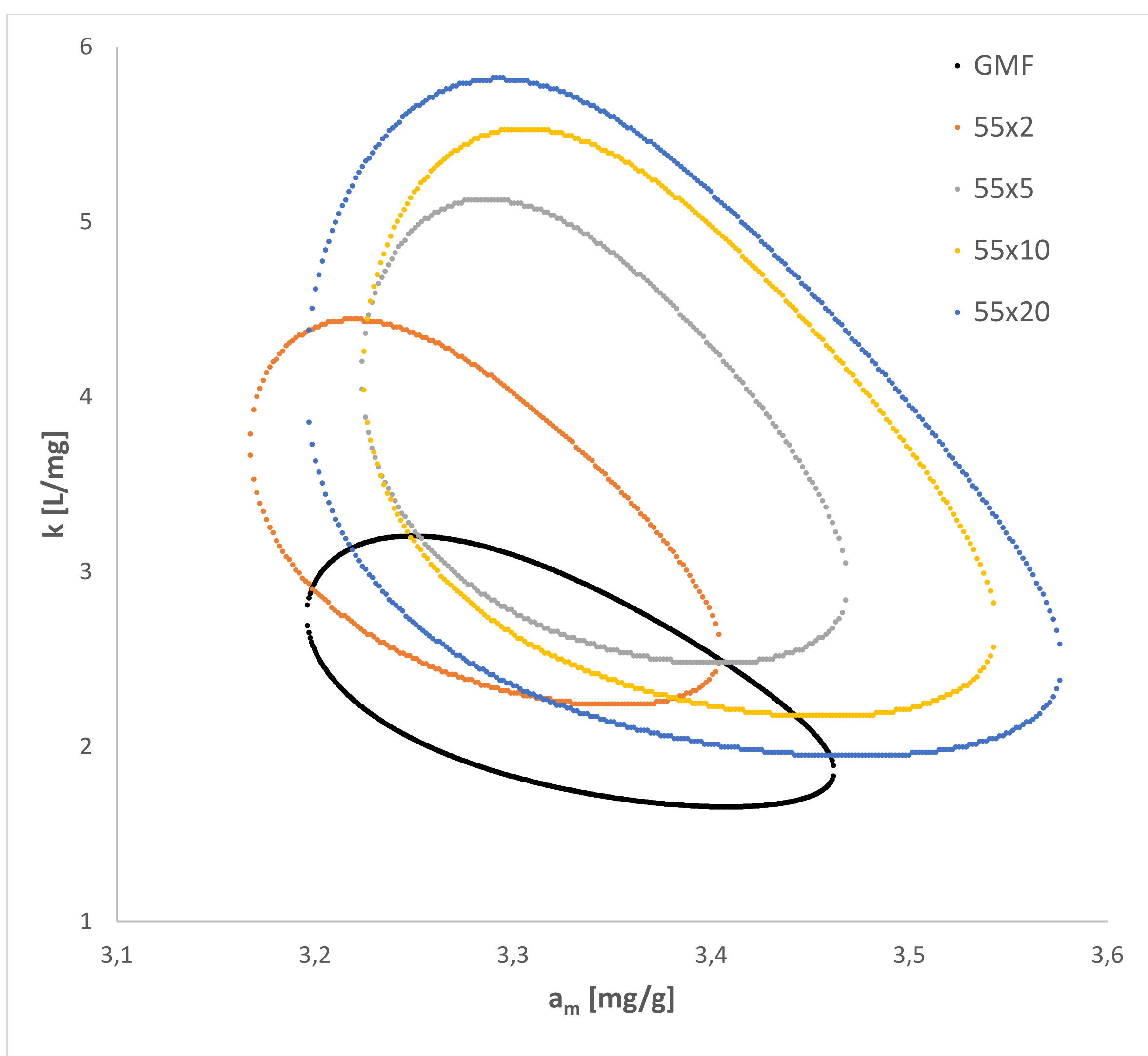
w tym celu język R, a konkretne komendy są wyszczególnione w dodatku A. W toku tej analizy nie stwierdzono żadnych przeciwwskazań do stosowania modelu Langmuira do opisu danych[69].



Rysunek 9.8. Izotermy adsorpcji żółcieni metanilowej na graficie w polu magnetycznym generowanym przez różne magnesy stałe.

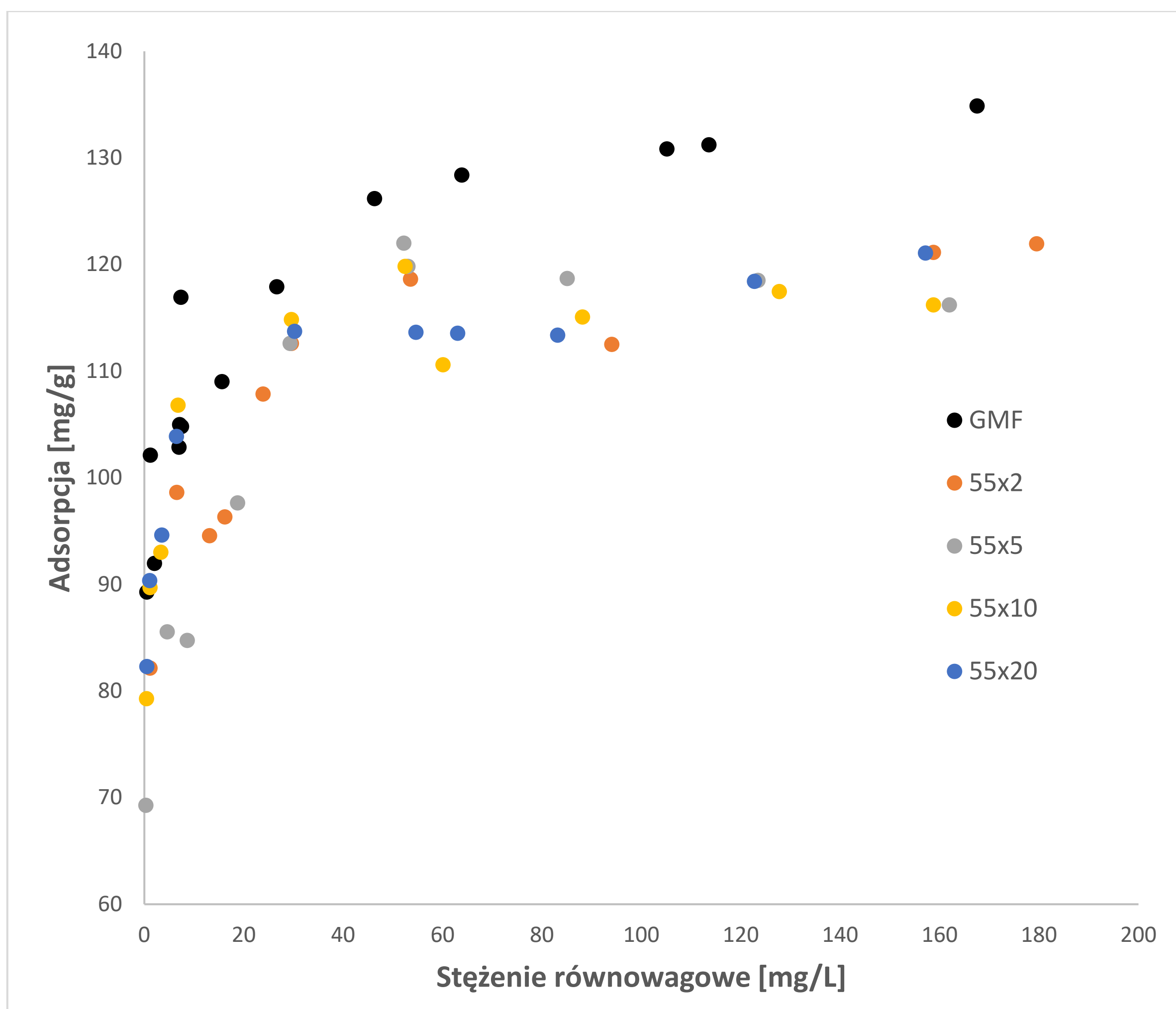
Położenie punktów na izotermach sugeruje, że **pole magnetyczne magnesów stałych nie wpływa na adsorpcję żółcieni metanilowej na powierzchni grafitu (w porównaniu do adsorpcji w polu geomagnetycznym)**. Potwierdzają to mające wspólne części obszary ufności przedstawione na rysunku 9.9. Taki wniosek pozwala w przyszłości traktować omawiany układ (tj. żółcień metanilową adsorbowaną na graficie) jako układ odniesienia w przypadku dalszych badań nad adsorpcją na materiałach węglowych w polu magnetycznym.

[69] Każdą izotermę rozpatrywano indywidualnie.



Rysunek 9.9. Obszary niepewności parametrów izoterm Langmuira dla adsorpcji żółcieni metanilowej na graficie w polach magnetycznych różnych magnesów stałych. W każdym przypadku przyjęto poziom istotności 0,05 – fakt, iż obszar dla pola geomagnetycznego jest „ciaśniejszy" wynika z tego, że w tym wypadku dysponowano większą liczbą punktów eksperymentalnych.

Nieco inaczej sytuacja wygląda, jeżeli chodzi o adsorpcję na węglu aktywnym. Wyniki eksperymentu są przedstawione na rysunku 9.10. W tym wypadku wartości adsorpcji odpowiadające wyższym stężeniom równowagowym są nieco niższe w układach, które były wystawione na działanie pola magnetycznego generowanego przez magnesy stałe.



Rysunek 9.10. Izotermy adsorpcji żółcieni metanilowej na graficie w polu magnetycznym generowanym przez różne magnesy stałe.

Procedura dopasowania modelu do danych eksperymentalnych wykazała, iż najlepszy do opisu zachowania układu jest model Freundlicha[70]. Podobnie jak w przypadku adsorpcji na graficie i zastosowanego do jej opisu modelu Langmuira, tak i w tym przypadku rutynowe testy statystyczne nie wykazały anomalnego zachowania się reszt dopasowania. W efekcie to właśnie wskazany przez algorytm opisany w rozdziale 7. i rozdziale 8. model Freundlicha został wybrany do opisu adsorpcji na węglu aktywnym. Parametry modelu zebrano w tabeli 9.3.

[70] Niemal dokładnie taką samą sumę ważonych reszt uzyskano dla modelu Temkina

Tabela 9.3. Parametry modelu Freundlicha dopasowanego do izoterm adsorpcji żółcieni metanilowej na węglu aktywnym, uzyskanych w polu geomagnetycznym oraz polach magnetycznych generowanych przez magnesy stałe.

	Pole magnetyczne				
	GMF	**55x2**	**55x5**	**55x10**	**55x20**
k [mg/g]	89,14	77,79	75,76	88,85	89,49
n	11,74	11,01	10,14	16,49	16,59

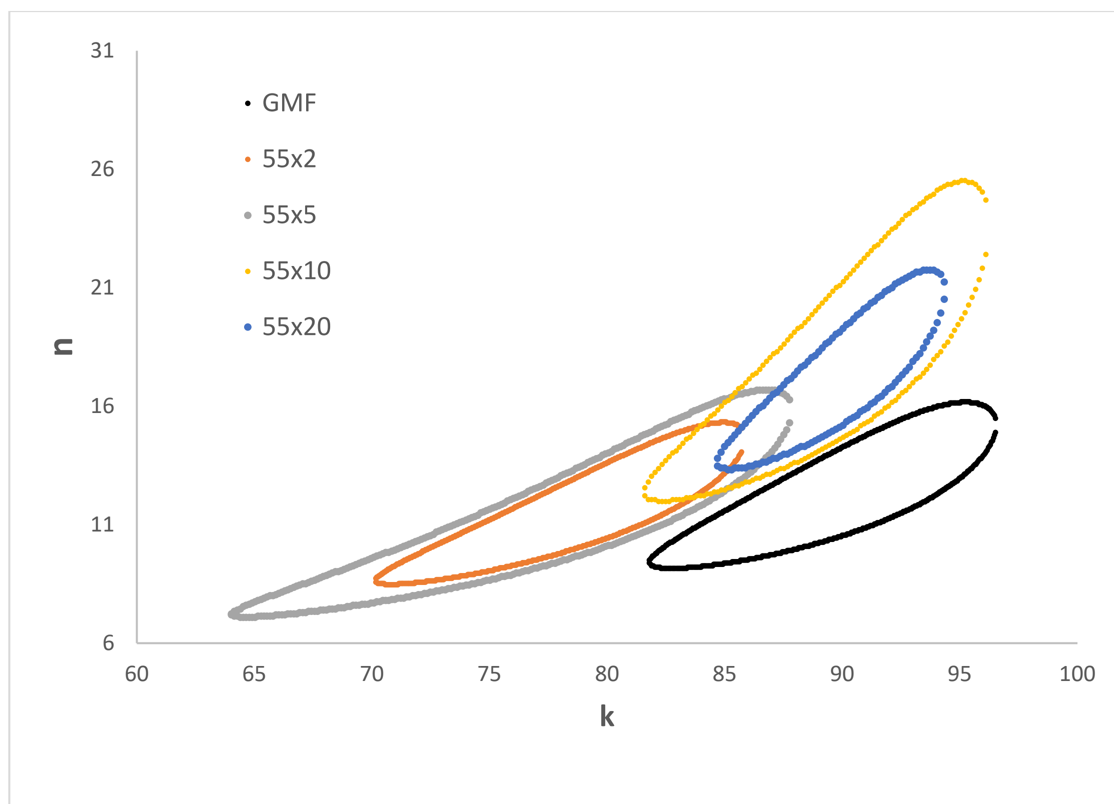
Rozpiętości pomiędzy parametrami w tabeli 9.3. są dosyć duże, co sugerowałoby występowanie statystycznie istotnych różnic pomiędzy izotermami. Potwierdza się to częściowo, kiedy wyznaczy się obszary ufności parametrów modelu (przedstawione na rysunku 9.11). Wynika z nich, że na poziomie istotności 0,05 **istnieje różnica pomiędzy adsorpcją w polu geomagnetycznym, a każdym innym polem generowanym przez magnesy stałe**. Co więcej, **nie ma takiej różnicy, gdy porównywane będą dowolne dwie izotermy uzyskane w polu magnesów stałych**.

W ramach dygresji, należy w tym miejscu podkreślić, iż przy zestawianiu ze sobą dwóch najsłabszych magnesów (55x2 i 55x5) i dwóch najsilniejszych magnesów (55x10 i 55x20) pola wyznaczonych obszarów pokrywają się tylko na niewielkim obszarze, co może nakreślać kierunek przyszłych, dokładniejszych badań. Bowiem tak jak wspomniano we wcześniejszych częściach tej pracy – w wielu przypadkach efekt działania pola magnetycznego podlega „wysyceniu", czyli silniejsze pole nie przekłada się na większy efekt jego działania [78]. W efekcie uzyskany wynik nie stoi w sprzeczności z doniesieniami literaturowymi – to znaczy możliwe, iż już najsłabszy zastosowany magnes prowadzi do maksymalnego („wysyconego") efektu. Z drugiej strony – pomiary pojedynczej izotermy zajmowały ponad dwa miesiące i możliwym jest, że w tak długim czasie zmieniał się rodzaj oraz skala źródeł niepewności[71].

Niemniej, kluczowym wnioskiem z tego etapu badań jest udowodnienie wpływu pola magnetycznego na adsorpcję żółcieni metanilowej na węglu aktywnym. W tym kontekście ważnym byłoby rozstrzygnięcie, czy jest to konsekwencja zmian jeżeli chodzi o mechanizm procesu, czy zmiana dotyczy innych jego aspektów. Sformułowanie „inne aspekty" oznacza, że mechanizm jest niezmieniony, a końcowa różnica wynika np. ze zmian równowag etapów

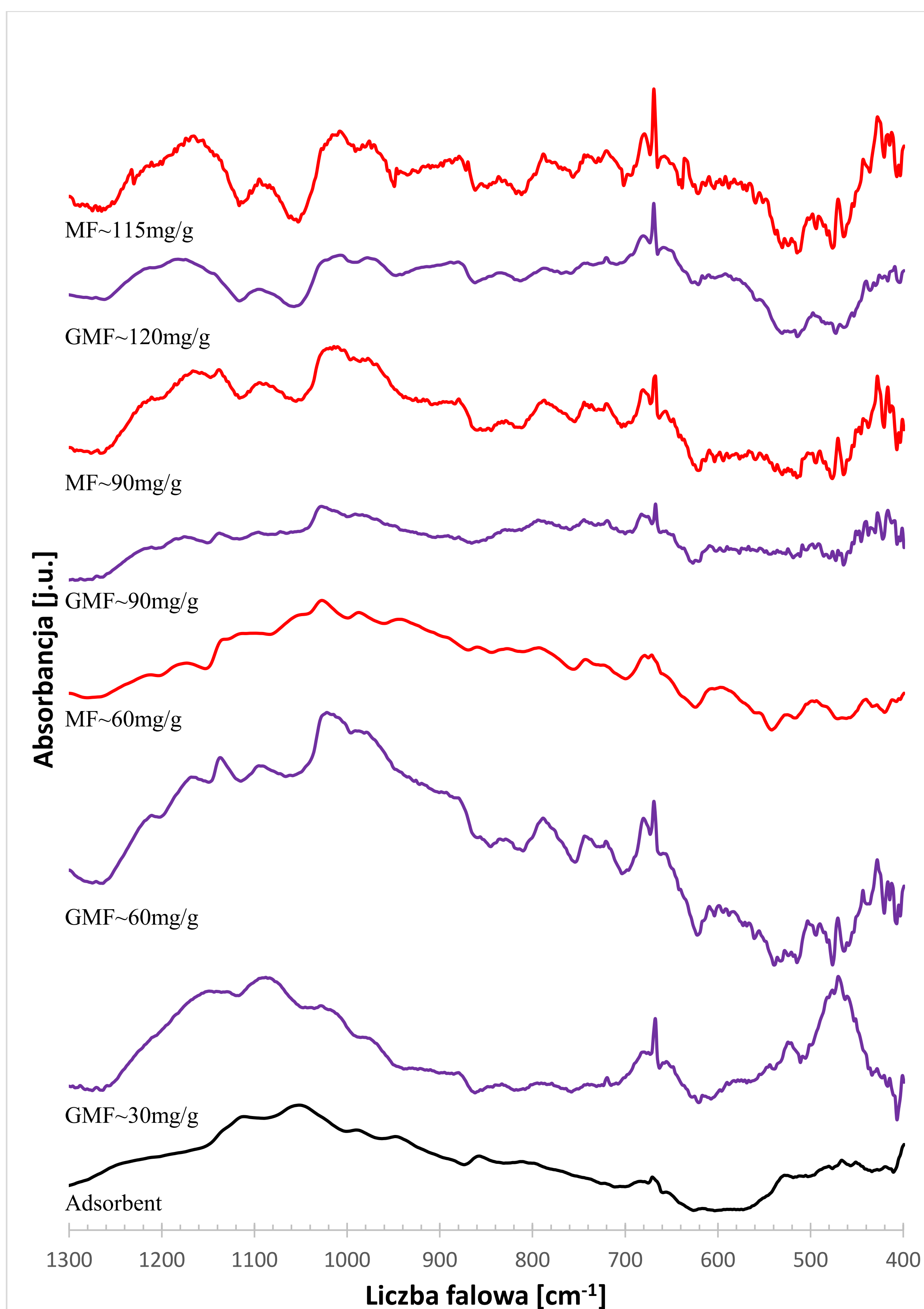
[71] Bowiem nie wszystkie parametry mogły być w pełni kontrolowane (np. nasłonecznienie

składowych (np. pole magnetyczne może wpływać na równowagę dysocjacji grup powierzchniowych, ale jednocześnie nie ulega zmianie fakt, iż konkretne grupy funkcyjne adsorbatu oddziałują elektrostatycznie z konkretnymi, zdysocjowanymi grupami powierzchniowymi adsorbentu.



Rysunek 9.11. Obszary niepewności parametrów izoterm Freundlicha dla adsorpcji żółcieni metanilowej na węglu aktywnym (w polach magnetycznych różnych magnesów stałych).

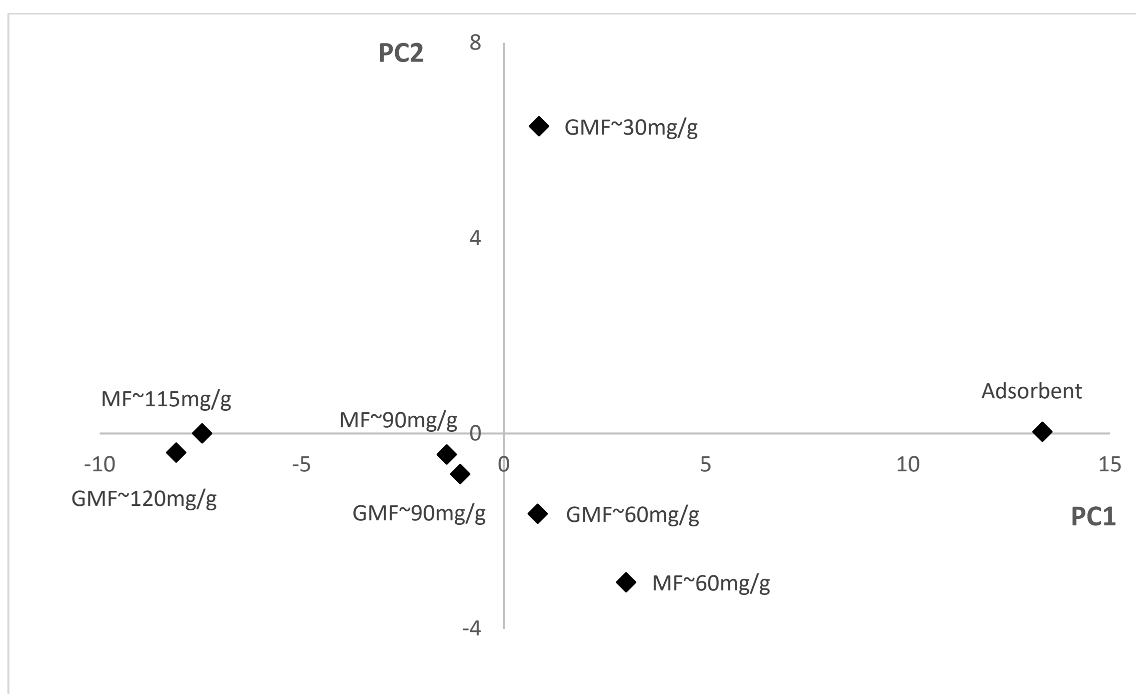
Wgląd w mechanizm adsorpcji może dać na przykład analiza widm FT-IR węgla aktywnego, na którym zaadsorbowano różne ilości żółcieni metanilowej. W licznych pracach tego typu odpowiednia analiza widma pomagała ustalić mechanizm pozwalający na wiązanie się adsorbatu z adsorbentem [165-166, 174]. Fragmenty takich widma uzyskane dla analizowanego układu przedstawia rysunek 9.12. Ponieważ, w przypadku adsorpcji na graficie nie zauważono wpływu pola magnetycznego zbadano w ten sposób tylko węgiel aktywny.



Rysunek 9.12. Widma FT-IR po adsorpcji: GMF oznacza pole geomagnetyczne, MF pole magnesu 55x10; wartość po myślniku to przybliżona ilość zaadsorbowana.

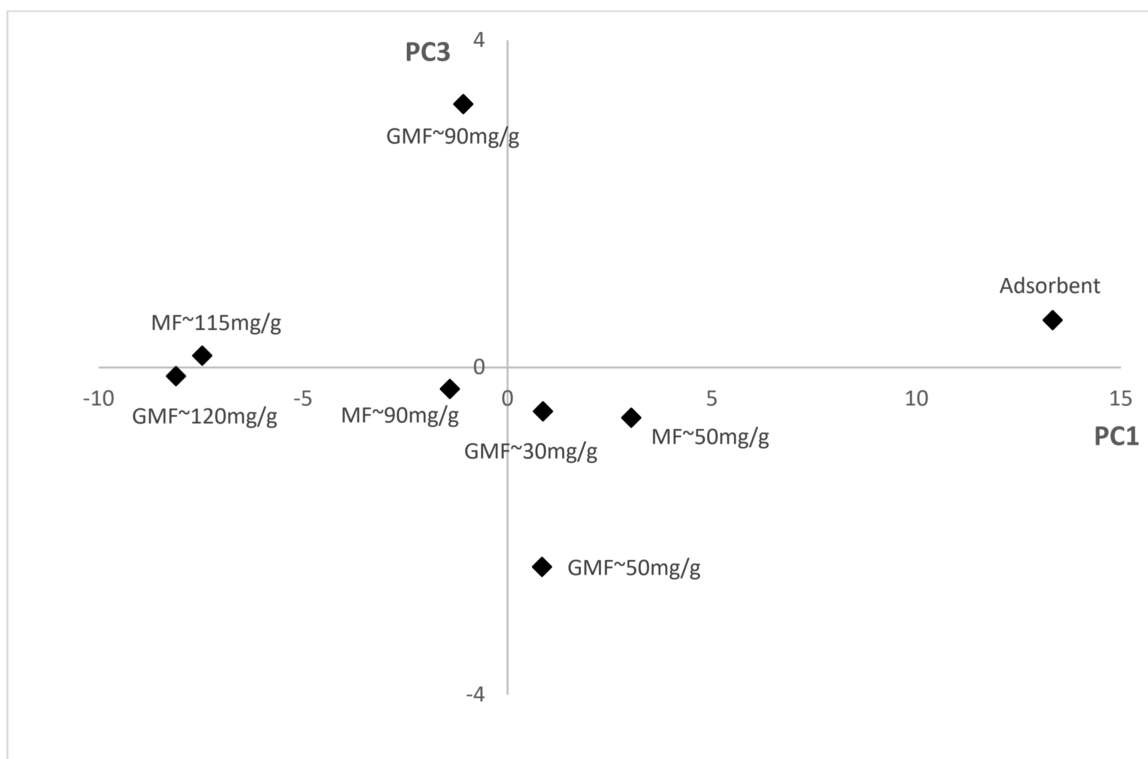
Przedstawiony jest tylko zakres od 400-1300 cm^{-1}, bowiem, jak wynika z rysunku 9.6. węgiel aktywny ma najprawdopodobniej duże powinowactwo do wody i wykazuje skłonności do silnej adsorpcji pary wodnej z powietrza. W związku z tym zakres do 2200 cm^{-1} był zdominowany przez szeroki i niewnoszący wartościowych informacji pik pochodzący od wody.

Wyszczególniony zakres to tak zwany zakres daktyloskopowy i jego szczegółowa analiza nie jest łatwa. Dodatkowo, w pierwszej kolejności, kluczowym jest ustalenie czy mechanizm wiązania się żółcieni metanilowej z powierzchnią węgla aktywnego jest zmieniony w polu magnetycznym. Umożliwia to analiza głównych składowych, której wyniki przedstawione są na rysunku 9.13. i 9.14. Z danych wynika jednoznacznie, iż pod względem kształtu widma, a więc i najprawdopodobniej względem mechanizmu, najbliższe sobie są widma próbek o zbliżonej ilości zaadsorbowanego barwnika. Mówiąc inaczej – nie zauważa się żadnego systematycznego odchylenia pomiędzy punktami uzyskanymi w polu geomagnetycznym, a punktami opisującymi pola magnesów stałych przy porównywalnej wartości adsorpcji.



Rysunek 9.13. Analiza głównych składowych – zależność PC1 i PC2. Oznaczenia są analogiczne do tych z rysunku 9.12.

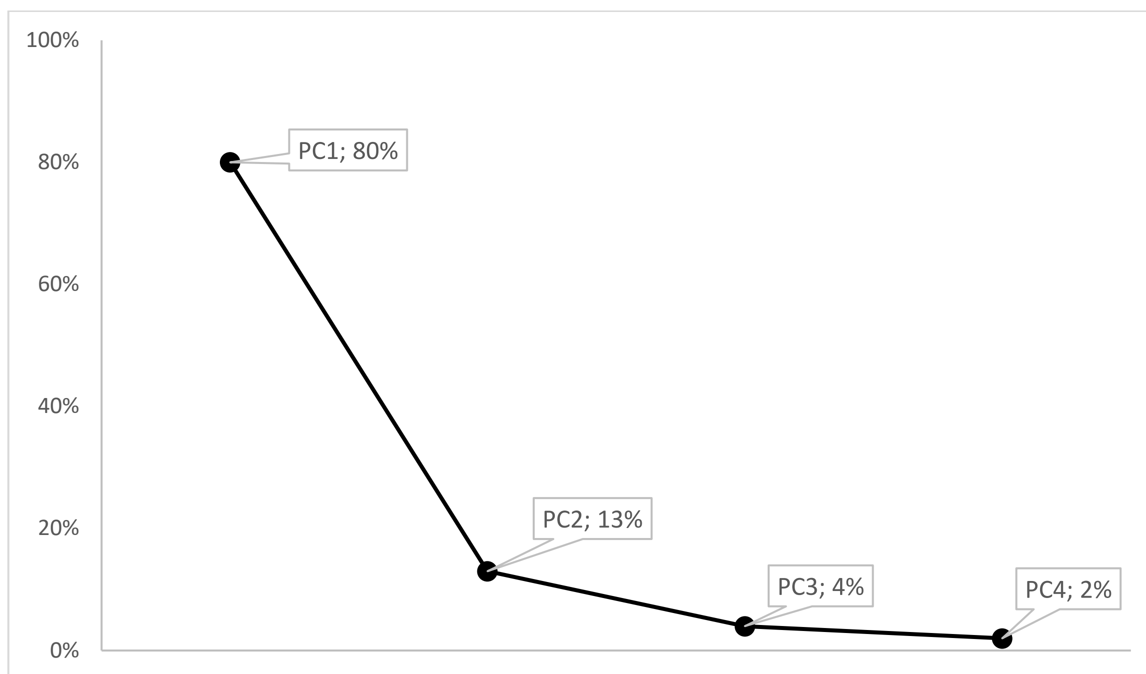
Stwierdzenie to jest prawdziwe zarówno dla zależności wykreślonej pomiędzy pierwszą, a drugą główną składową, jak i pierwszą, a trzecią główną składową.



Rysunek 9.14. Analiza głównych składowych – zależność PC1 i PC3. Oznaczenia są analogiczne do tych z rysunku 9.11.

Zależności pomiędzy pozostałymi głównymi składowymi nie są prezentowane, bowiem (co wynika z rysunku 9.15.) już dwie pierwsze główne składowe są w stanie wyjaśnić 93% wariancji pomiędzy widmami. Wyraźnie należy podkreślić, że ten wniosek świadczy o braku dowodu na istnienie różnicy mechanizmów pomiędzy adsorpcją w polu geomagnetycznym, a adsorpcją w polu magnesu stałego. Jednocześnie nie dowodzi to, iż taka różnica nie istnieje. Niemniej, jej brak jest bardzo prawdopodobny biorąc pod uwagę wyniki analizy PCA widm FT-IR, analizę kinetyki adsorpcji oraz wyniki dotyczące wytrącania węglanu wapnia w polu magnetycznym (opisane w rozdziale 6.), w których również nie doszukano się wpływu pola magnetycznego na mechanizm procesu. W efekcie można stwierdzić, iż pole magnetyczne magnesu stałego w sposób statystycznie istotny wpływa na adsorpcję żółcieni metanilowej na węglu aktywnym, jednak najprawdopodobniej

ta różnica nie jest konsekwencją zmian w mechanizmie procesu – jego przebieg jest najprawdopodobniej niezmieniony w polu magnetycznym.



Rysunek 9.15. Odsetek wariancji tłumaczony przez kolejne główne składowe.

Podsumowując niniejszy rozdział należy wyraźnie podkreślić, iż wszelkie zaprezentowane wyniki są oparte o analizy przeprowadzone przy poziomie istotności 0,05. W związku z tym ciągle istnieje potrzeba prowadzenia dalszych pokrewnych badań, aby bezsprzecznie potwierdzić wpływ pola magnetycznego na adsorpcję i jednocześnie, aby określić w jakich warunkach ten efekt występuje. Powyższa analiza stwierdza, iż:

(i) Pole magnetyczne przebadanych magnesów nie wpływa na adsorpcję żółcieni metanilowej na graficie, do opisu której wybrany został model Langmuira;

(ii) Pole magnetyczne przebadanych magnesów w sposób statystycznie istotny wpływa na adsorpcję żółcieni metanilowej na węglu aktywnym do opisu której wybrany został model Freundlicha;

(iii) Nie zauważono istotnych zmian jeżeli chodzi o kinetykę procesu;

(iv) Nie zauważono istotnych zmian, jeżeli chodzi o mechanizm adsorpcji żółcieni metanilowej na węglu aktywnym (w oparciu o analizę PCA widm FT-IR zaadsorbowanego barwnika);

(v) Wnioski te, w kontekście wyników uzyskanych dla wytrącania węglanu wapnia pozwalają stwierdzić, że ważnym czynnikiem sprzyjającym wystąpieniu efektu pola magnetycznego jest ładunek elektryczny[72]

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że w toku przyszłych badań ciekawym byłoby przeprowadzenie eksperymentu, w którym układem odniesienia byłaby nie adsorpcja w polu geomagnetycznym, a adsorpcja bez pola magnetycznego (czyli np. w pojemniku z mumetalu), co mogłoby umożliwić lepsze spojrzenie nie tylko na rolę pola magnetycznego w adsorpcji, ale również na same podstawy tego procesu.

[72] Zarówno w przypadku węglanu wapnia jak i adsorpcji jakikolwiek efekt działania pola magnetycznego magnesów stałych był obserwowany w przypadku układu, gdzie było „więcej” ładunku elektrycznego. W przypadku węglanu wapnia były to układy z większym stężeniem soli, w adsorpcji – adsorbent, który ma więcej grup powierzchniowych zdolnych do dysocjacji.

Rozdział 10.

Podsumowanie i wnioski

W toku niniejszej pracy zbadany został wpływ pola magnetycznego na adsorpcję żółcieni metanilowej na graficie oraz węglu aktywnym. Badania zostały zaprojektowane tak, aby wyniki uzyskane z eksperymentu adsorpcyjnego mogły być możliwie spójnie interpretowane w kontekście obecnego stanu wiedzy oraz w odniesieniu do procesów, co do których wpływ pola magnetycznego jest relatywnie dobrze zbadany. W tym wypadku uznano, iż takim zjawiskiem jest wytrącanie węglanu wapnia, a kluczowym aspektem badań – mechanizm adsorpcji. O możliwie najwyższą wiarygodność uzyskanych wyników zadbano projektując oraz uprzednio walidując algorytm statystycznej analizy danych eksperymentalnych.

Każdy z kolejnych etapów prowadzenia badań został indywidualnie podsumowany we wcześniejszej części tej pracy. Kluczowymi wnioskami są:

(i) Brak wpływu pola magnetycznego magnesów stałych na wytrącanie węglanu wapnia dla najmniejszego przesycenia soli. Efekt działania staje się widoczny dopiero dla stężenia 0,01M (Na_2CO_3 i $CaCl_2$).

(ii) Zauważony efekt działania pola magnetycznego nie zmienia najprawdopodobniej tego, jakie etapy składają się na mechanizm wytrącania węglanu wapnia, ale jednocześnie zmienia się kinetyka całego procesu. Oznacza to, że pole magnetyczne wpływać może na szybkość osiągania stanów równowagi poszczególnych etapów.

(iii) Brak wpływu pola magnetycznego na adsorpcję żółcieni metanilowej na graficie (porównując pole geomagnetyczne i pole magnetyczne magnesów stałych).

(iv) Zmniejszenie ilości zaadsorbowanej barwnika na powierzchni węgla aktywnego w polu magnetycznym generowanym przez magnesy stałe. Jednocześnie nie zaobserwowano żadnej istotnej ze statystycznego punktu widzenia różnicy przy porównywaniu poszczególnych magnesów (czyli w przebadanym zakresie siła pola generowanego przez magnes nie zmienia skali obserwowanego efektu). Wniosek ten pozwala, w przypadku

prowadzenia dalszych badań, zmniejszyć liczbę badanych układów i jednocześnie pracować ze słabszymi magnesami[73].

(v) Prawdopodobny brak wpływu pola magnesów stałych na mechanizm procesu adsorpcji potwierdzony analizą PCA oraz badaniami kinetyki adsorpcji.

Wyciągnięcie wniosków (iii) – (v) było możliwe dzięki opracowaniu prostego algorytmu analizy danych adsorpcyjnych, który pozwolił na wybór najlepszego modelu opisującego wartości uzyskane z eksperymentu oraz umożliwiał wyznaczenie obszarów niepewności dla parametrów tego modelu. Opracowanie i walidacja tego modelu pozwalają stwierdzić, iż:

(vi) Zastosowanie algorytmu opisanego ze szczegółami w dodatku A umożliwia określenie jaki model adsorpcji został wykorzystany do uzyskania wysymulowanych danych, gdy na te wartości nałożono skorelowany[74] błąd rzędu 5%.

(vii) Ze statystycznego punktu widzenia nie ma istotnej różnicy pomiędzy enancjomerami fenyloalaniny adsorbującymi się na graficie.

(viii) W przypadku jednego enancjomeru różnice nie są istotne ze statystycznego punktu widzenia porównując izotermy uzyskane w pH=8,1 i pH=6,2, natomiast istotność statystyczną wykazano zestawiając każdą z tych izoterm z izotermą uzyskaną w pH=10,1.

Wnioski (vi) – (viii) są konsekwencją opracowania postępowania, które umożliwiłoby wiarygodne analizowanie izoterm adsorpcji. Uzyskany algorytm wymagał walidacji (adsorpcja fenyloalaniny na graficie), która wykazała jego przydatność. Został on także zastosowany do innych układów, a wnioski uzyskane z jego pomocą zostały opublikowane [159].

Odwołując się do zasadniczego celu pracy należy stwierdzić, iż pole magnetyczne zastosowanych magnesów stałych wpływa, ze statystycznego punktu widzenia, w sposób istotny na adsorpcję żółcieni metanilowej na węglu aktywnym, jednak takiego wpływu nie zauważono dla adsorpcji na graficie. Jednocześnie, zarówno analiza widm FT-IR adsorbentu

[73] Co jest zadaniem łatwiejszym dla eksperymentatora.

[74] To znaczy taki, w którym adsorpcja była związana matematycznie ze stężeniem równowagowym.

z zaadsorbowaną żółcienią metanilową, jak i badania kinetyki wytrącania węglanu wapnia nie wykazały żadnych przesłanek świadczących o tym, iż zmianie ulega mechanizm adsorpcji. Najprawdopodobniej poszczególne etapy adsorpcji/wytrącania są identyczne zarówno w przypadku procesów zachodzących w polu geomagnetycznym, jak i w polach generowanych przez magnesy stałe. Różnić się może kinetyka i/lub równowaga tychże etapów – pole magnetyczne może wpływać na zachowanie naładowanych indywiduów utrudniając dysocjację, spowalniając dyfuzję lub, zgodnie z obecnym stanem wiedzy, zaburzając czas relaksacji protonu. Jednocześnie – efekty działania owych pól są wyraźne i statystycznie istotne tylko w sytuacji, gdy w grę wchodzi odpowiedni ładunek (np. powierzchniowy). Wniosek taki jest sformułowany w oparciu braku zauważalnego efektu dla grafitu (adsorpcja) i dla soli o najmniejszym stężeniu (wytrącanie węglanu wapnia). Możliwe jest także, iż ma to związek z powstawaniem prądów wirowych w poruszającym się w polu magnetycznym fragmencie przewodnika. Niestety – nie znając dokładnych parametrów węgla oraz będąc niezdolnym do opisu ruchu poszczególnych nieidentycznych ziaren[75] określenie ewentualnego wpływu takich prądów na obserwowany efekt jest niemożliwe.

Należy także raz jeszcze zwrócić uwagę na fakt, iż w każdym przypadku układem odniesienia był układ znajdujący się w polu magnetycznym Ziemi i na potrzeby ewentualnych dalszych badań warto byłoby przeprowadzić eksperymenty, w których adsorpcja prowadzona byłaby w pojemniku z mumetalu. Mając to na uwadze należy stwierdzić, iż przedstawione wnioski stanowią dobry punkt wyjściowy do dalszych badań, a rutynowe stosowanie zaproponowanego algorytmu analizy danych pomoże nie tylko wiarygodnie zestawiać i porównywać ze sobą wyniku uzyskane w różnych eksperymentach, ale również, potencjalnie, wyniki uzyskane przez różne grupy badawcze.

[75] Które nie tylko zmieniają swoją orientację, ale także poruszają się na różnych wysokościach oraz z różną prędkością kołową i to w polu, którego charakteryzacja opierała się o pomiar tylko jednej (prostopadłej do magnesu) składowej wektora indukcji magnetycznej.

Dodatek A.

Opis procedury zastosowanej do statystycznej analizy danych adsorpcyjnych i wyboru modelu adsorpcji – wariant z zastosowaniem funkcji `nls`

W rozdziale 7 omówione zostały pokrótce metody związane ze statystyczną analizą danych adsorpcyjnych. W komentarzu pominięto jednak szczegóły związane z przeprowadzaniem obliczeń w języku programowania R. Zostały one zebrane w tym dodatku. Aby zachować ciągłość przedstawionego wywodu część komentarzy i danych (w postaci wykresów) omówionych w rozdziale 7 znajduje się również tutaj.

Aby przetestować skuteczność procedury wysymulowano zestawy danych uzyskane z izotermy Langmuira, Freundlicha, Sipsa, Jovanovica oraz Fowlera-Guggenheima, które są oznaczone kolejno równaniami: (2.3), (2,4), (2.9), (2.11) i (2.15). W każdym z przypadków założono, że parametry izotermy są liczbami bliskimi jedności. W dalszej części tego rozdziału przedstawiona zostanie dokładna analiza wyników postępowania dla izotermy Langmuira o parametrach: pojemność monowarstwy równa 1 oraz stałą termodynamiczna, k, równa 1. Trzeba jednak w tym miejscu wyraźnie zaznaczyć, że wnioski uzyskane z tego tylko przypadku są spójne z tymi otrzymanymi dla pozostałych izoterm i takie okrojenie prezentowanych danych jest przeprowadzone wyłącznie przez wzgląd na przejrzystość i zwięzłości dalszego wywodu.

Po obliczeniu wartości adsorpcji dla 14 stężeń równowagowych na punkty nałożono skorelowane błędy charakteryzujące się rozkładem normalnym o średniej 0 i odchyleniu standardowym 2,5%. Poprzez stwierdzenie skorelowane rozumieć należy w tym miejscu fakt, że adsorpcja była obliczana na podstawie pomiaru stężenia równowagowego zgodnie z prostym, rutynowo stosowanym równaniem:

$$a = \frac{V(c_0 - c_{eq})}{m} \qquad (A.1)$$

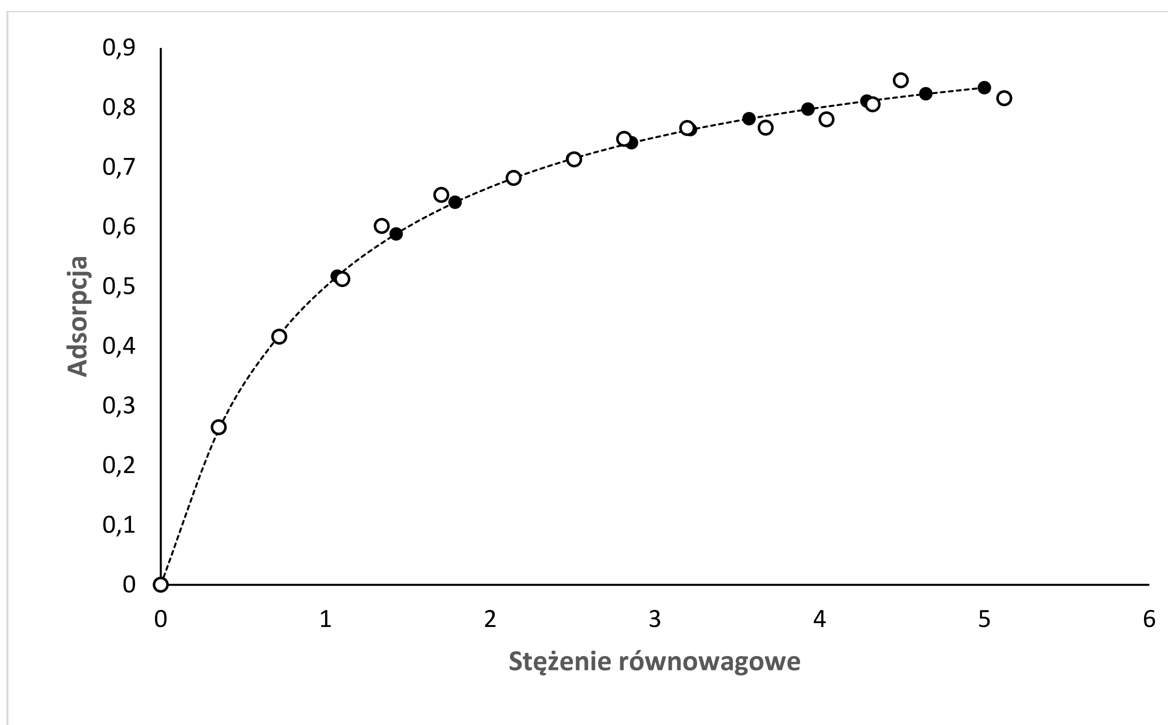
W równaniu tym c_0 i c_{eq} oznaczają kolejno stężenie początkowe adsorbatu i stężenie równowagowe, V oznacza objętość roztworu a m masę adsorbentu. W procesie analizy danych korzystano głównie z języka programowania R – wersji 3.4.0 przeznaczonej dla 68-bitowego systemu operacyjnego Windows.

Dane wejściowe wykorzystywane w dalszej części analizy miały postać następującego pliku .csv:

```
Stezenie_L,Adsorpcja_L,Stezenie_L_err,Adsorpcja_L_err
0,0,0,0
0.357142857,0.263157895,0.351208596,0.264048034
0.714285714,0.416666667,0.720299942,0.415764532
1.071428571,0.517241379,1.102356684,0.512602162
1.428571429,0.588235294,1.340582485,0.601433636
1.785714286,0.641025641,1.703268883,0.653392452
2.142857143,0.681818182,2.141802677,0.681976352
2.5,0.714285714,2.509740202,0.712824684
2.857142857,0.740740741,2.813676595,0.74726068
3.214285714,0.762711864,3.195787462,0.765486602
3.571428571,0.78125,3.671998861,0.766164457
3.928571429,0.797101449,4.040315596,0.780339824
4.285714286,0.810810811,4.320903999,0.805532354
4.642857143,0.82278481,4.49207622,0.845401949
5,0.833333333,5.11996356,0.815338799
```

gdzie kolejne wartości to stężenie równowagowe, adsorpcja obliczona na podstawie równania izotermy, stężenie równowagowe po nałożeniu na niego błędu oraz adsorpcja po nałożeniu błędu.

Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na to, iż zastosowanie równania (A.1) oznacza, że nie da się w tym wypadku uniknąć sytuacji, w której błąd pomiaru adsorpcji nie będzie skorelowany z błędem pomiaru stężenia równowagowego. Uwaga ta została poczyniona, ponieważ jednym z najczęściej przytaczanych wymagań stawianych przed modelem teoretycznym opisującym dane empiryczne jest właśnie brak takiej korelacji pomiędzy błędami mierzonych wielkości [53]. W związku z tym w analizowanym przypadku to założenie nigdy nie będzie spełnione i kwestia braku korelacji błędów nie będzie w żaden sposób dyskutowana. Wyniki przed i po nałożeniu na nie skorelowanego błędu przedstawiono na rysunku A.1. przyjmując, iż dane są bezwymiarowe.



Rysunek A.1. Graficzne przedstawienie danych (dokładnych – zamknięte symbole i tych, na które nałożono błąd – otwarte symbole) poddanych dalszej analizie według zaproponowanego algorytmu analizy danych. Przypadek izotermy Langmuira.

Pierwszym etapem procedury było przybliżone oszacowanie startowych parametrów dopasowania izoterm adsorpcji. Nie jest to konieczne dla modeli dwuparametrowych, gdyż w ich przypadku zastosowane dalej funkcje języka programowania R (konkretnie funkcja `nls` [54]) bardzo szybko odnajdują dokładne rozwiązania. Jednak w przypadku modeli trójparametrowych i czteroparametrowych wykorzystany w funkcji algorytm Gaussa-Newtona [175] kilkukrotnie odnalazł minima lokalne a nie globalne w przypadku, gdy parametry startowe funkcji `nls` nie były narzucone przez użytkownika. W toku tej analizy do wstępnego szacowania wykorzystano dodatek Solver, zaimplementowany do programu Microsoft Office Excel.

Naturalnym w tym miejscu zdaje się być pytanie, czy konieczne jest korzystanie z programów stworzonych w języku programowania R, skoro obliczeń można dokonywać korzystając na przykład właśnie w dodatku Solver. Rzecz jasna wszystkie operacje matematyczne mogą zostać wykonane w dowolnym programie umożliwiającym owe obliczenia, jednak język programowania R jest tu szczególnie poręczny. Pojedyncze zastosowanie funkcji `nls` pozwala na uzyskanie nie tylko parametrów dopasowania metodą Gaussa-Newtona, ale także reszt tego dopasowania oraz wielu innych parametrów otrzymanego modelu, które mogą być wykorzystane przez inne dostępne funkcje. Przykładem niech będzie do obliczenie funkcji największej wiarygodności w sposób dużo szybszy i łatwiejszy niż w arkuszu kalkulacyjnym. To właśnie ta łatwość w transferowaniu wyników jednych obliczeń jako danych wejściowych przy wykonywaniu kolejnych jest największą zaletą języka R i to właśnie z tego powodu został on zastosowany. Dobrym zobrazowaniem tej wszechstronności i jednocześnie kompaktowości jest poniższy fragment programu, który nie tylko czyta tablicę danych, ale także przygotowuje dane do analizy (etap nie jest wymagany, ale zwiększa przejrzystość programu) oraz przeprowadza dopasowanie danych do modelu Langmuira:

```
#czytanie tablicy danych
dane <- read.csv(file.choose())

#przygotoanie danych do analizy
mx <- data.matrix(dane, rownames.force = NA)
adsorpcja <- mx[,4]
stezenie <- mx[,3]

#wykonanie funkcji nls
nl_Langmuir <- nls(adsorpcja ~ am * k * stezenie / (1 + (k *
stezenie)))
```

W efekcie uruchomienia tego fragmentu kodu na danych obarczonych nałożonym na nie błędem uzyskujemy parametry dopasowania wraz z informacją jaka liczba iteracji była niezbędna do osiągnięcia minimum oraz z sumą kwadratów odchyleń (bowiem to ta wartość liczbowa była minimalizowana z wykorzystaniem funkcji `nls`).

```
Nonlinear regression model
  model: adsorpcja ~ am * k * stezenie/(1 + (k * stezenie))
   data: parent.frame()
    am      k
0.9835 1.0658
 residual sum-of-squares: 0.003403

Number of iterations to convergence: 3
Achieved convergence tolerance: 1.768e-06
```

Funkcja `nls` zwraca obiekt w programie R kolejne kroki relatywnie łatwe. Jedna komenda pozwala uzyskać na przykład macierz kowariancji dla parametrów modelu. Stosuje się do tego funkcję `vcov`, której argumentem jest obiekt uzyskany z zastosowaniem funkcji `nls`:

```
> vcov(nl_Langmuir)
              am             k
am  0.0002477340 -0.0008870937
k  -0.0008870937  0.0037552266
```

Równie proste jest przeprowadzenie, z wykorzystaniem zbudowanej funkcji `shapiro.test`, testu Shapiro-Wilka na normalność rozkładu reszt dopasowania (uzyskanych funkcją `residuals`):

```
> shapiro.test(residuals(nl_Langmuir))

        Shapiro-Wilk normality test

data:  residuals(nl_Langmuir)
W = 0.92095, p-value = 0.1991
```

Dla każdego rozpatrywanego modelu adsorpcji uzyskano, z wykorzystaniem języka R, tabelę, której ogólna struktura przypomina tabelę A.1. W najwyższym segmencie (białe tło) zebrane są parametry uzyskane w wyniku dopasowania danych do modelu oraz wartość minimalizowana przez funkcję `nls`, czyli suma kwadratów. Segment opisany pogrubionymi literami *SW* (zielone tło) dotyczy testu Shapiro-Wilka dla reszt dopasowania. Jak wspomniano wcześniej – dane mogą być opisywane danym modelem, gdy rozkład funkcji błędu jest rozkładem normalnym. Świadczy o tym wartość parametru p większa niż 0,05 (przyjmując 95% przedział ufności). W jest statystyką testu Shapiro-Wilka. Jeżeli chodzi o analizowany przykład, to zgodnie z założeniem modelu reszty mają rozkład normalny. Potwierdza to również wykres kwantyl-kwantyl, na którym widać wyraźną zależność liniową (rysunek A.2.). Warto w tym miejscu nadmienić, iż tego typu wykresy również łatwo uzyskać w języku R wykorzystując choćby poniższą komendę:

```
> qqnorm(scale(residuals(nl_Langmuir)))
```

Tabela A.1. Zestaw danych uzyskanych w wyniku dopasowywania modelu Langmuira do danych uzyskanych z izotermy Langmuira po nałożeniu na nie błędu. Oznaczenia są zgodne z tymi w tekście (i tymi przedstawionymi w rozdziale 4).

LANGMUIR			
am	0,9835	k	1,0658
SoS	0,003403		
SW		**GQa**	
p	0,1991	GQ	1,2087
W	0,9209	p	0,4269
t-Stud		**GQs**	
T	-0,0618	GQ	1,3353
p	0,9515	p	0,3843
R^2	0,9956	□	
R_a^2	0,9949		1
R_{corr}^2	0,9953		
AIC	-77,2997	w_i	
AIC_{corr}	-76,2997		0,4626
BIC	-75,1756		

Sekcja **t-Stud** tabeli A.1. (niebieskie tło) dotyczy testu t-Studenta na wartość średnią odchyleń równą zero. Tu również wartości parametru *p* powinny przekraczać 0,05 (przyjmując oczywiście przedział ufności równy 95%). Oznacza to, że oszacowanie przedziału ufności dla wartości średniej danego zestawu danych zawiera zero. Czyli, innymi słowy, że średnia wartość odchyleń standardowych nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości zero. Taki stan rzeczy zaś nie wyklucza wykorzystania danego modelu do opisu danych empirycznych. W języku R test można przeprowadzić stosując następującą funkcję:

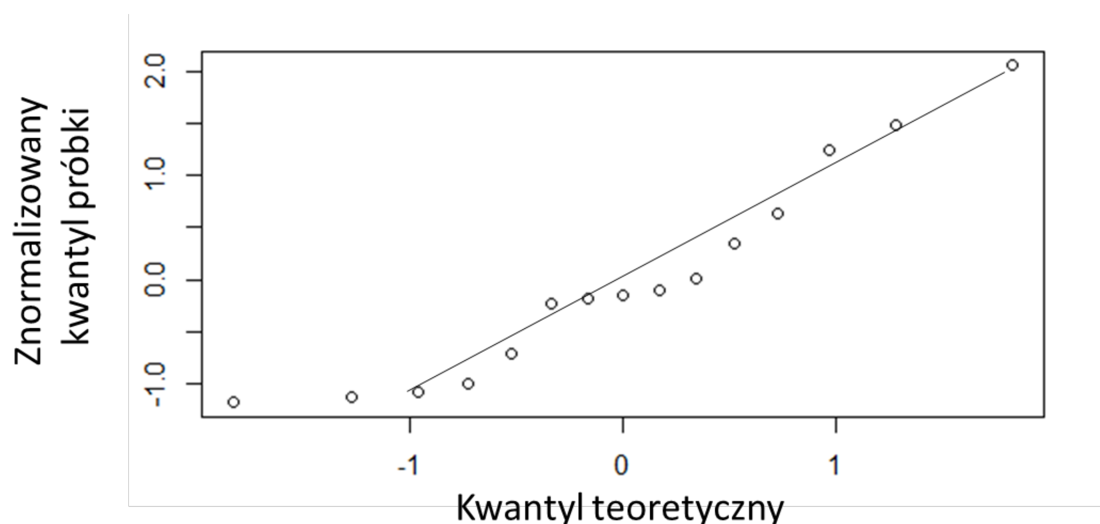
```
t.test(residuals(nl_Langmuir),
+        alternative = c("two.sided"))

        One Sample t-test

data:  residuals(nl_Langmuir)
t = -0.061866, df = 14, p-value = 0.9515
alternative hypothesis: true mean is not equal to 0
95 percent confidence interval:
 -0.008881491  0.008383485
sample estimates:
    mean of x
-0.0002490026
```

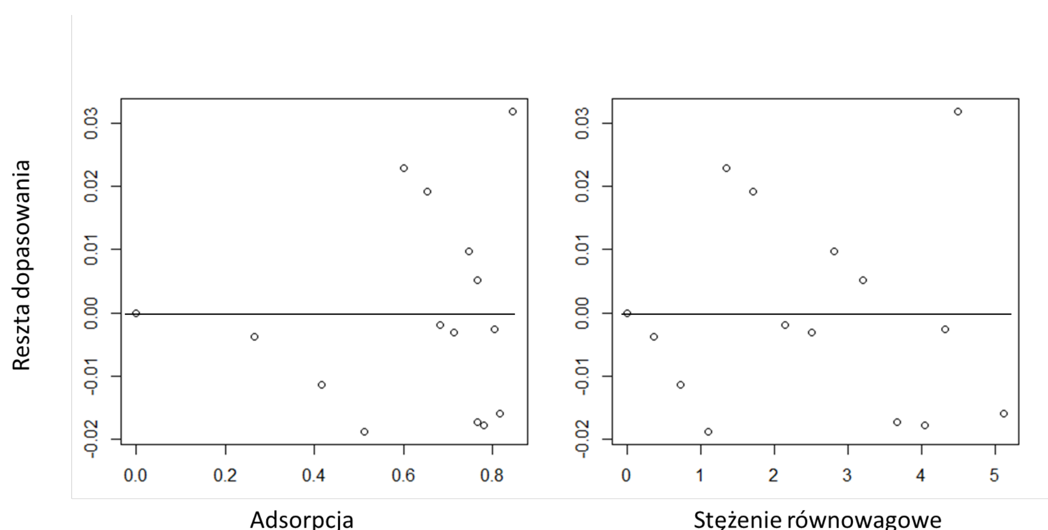
Jak widać funkcja zwraca nie tylko wartości statystyki testu i parametr *p*, ale podaje także przepis na interpretację otrzymanego wyniku oraz średnią wraz z pełnym przedziałem ufności, który w omawianym przypadku zawiera się od -0,0089 do 0,0084. Domyślnie test jest przeprowadzany, aby sprawdzić czy średnia na poziomie istotności 0,05 różni się od zera, ale łatwo można zmienić te parametry funkcji. Test może być także jednostronny sprawdzając, czy wartości są mniejsze/większe od zadanej wielkości. Więcej informacji można odszukać w podręcznikach dotyczących pracy w R [54, 134] oraz stronach internetowych dokumentacji tego języka [176].

Sekcja **GQ** w tabeli A.1. (żółte tło) dotyczy testów heteroskedastyczności Goldfelda-Quandta. GQa odnosi się do testu przeprowadzonego na resztach dopasowania względem adsorpcji a GQs względem stężenia równowagowego. Tak jak wspomniano w rozdziale 4 – test G-Q nie jest w stanie wykryć sytuacji w której wykres reszt dopasowania względem parametrów eksperymentalnych jest symetryczny. W związku z tym pożądane jest, aby dodatkowo dokonać „kontrolnej" inspekcji takiej zależności na wykresie nawet, gdy wartość *p* jest większa niż 0,05 (co wskazuje na homoskedastyczność - jak to ma miejsce w tym wypadku).



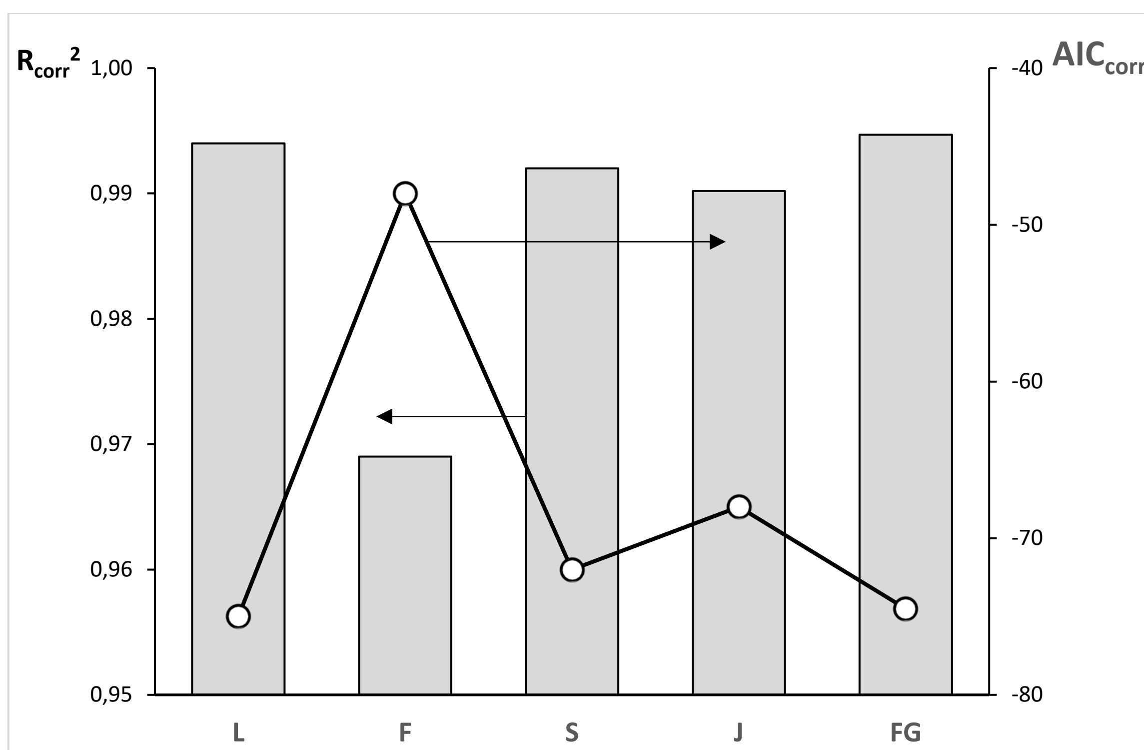
Rysunek A.2. Wykres kwantyl-kwantyl (uzyskany z wykorzystaniem języka R) obrazujący liniową zależność kwantyli reszt dopasowania po znormalizowaniu (czyli takim przekształceniu, po którym ich wartość średnia wynosi 0 a odchylenie standardowe 1) w funkcji kwantyli teoretycznych. Taki przebieg tej zależności wskazuje na rozkład normalny analizowanego zestawu danych – w tym wypadku reszt dopasowania modelu Langmuira do danych uzyskanych z izotermy Langmuira (po nałożeniu na nie błędu).

Rysunek A.3 przedstawia reszty dopasowania w funkcji adsorpcji i stężenia równowagowego. One również są otrzymane bezpośrednio w R – bez konieczności przenoszenia danych do innych programów.



Rysunek A.3. Wykres kwantyl-kwantyl reszt dopasowania modelu względem stężenia równowagowego i adsorpcji potwierdzający wynik testu Goldfelda-Quandta (homoskedastyczność reszt).

Ostatnia część tabeli A.1. (szare tło) zawiera wartości parametrów określających zgodność dopasowania modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych. Zebrano tu wszystkie parametry, o których wspomniano w rozdziale 4., choć, tak jak zostało to wcześniej zaznaczone, najwygodniejszym estymatorem zgodności dopasowania danych do modelu nieliniowego jest kryterium informacyjne Akaike po korekcie na ilość parametrów. Ma ono wówczas dużo większą czułość niż rutynowo stosowane estymatory, jak choćby R^2, co widać na rysunku A.4.



Rysunek A.4. Wykres przedstawiający wartości R_{corr}^2 i AIC_{corr} dla prób dopasowania izoterm (L – Langmuira, F – Freundlicha, S – Sipsa, J – Jovanovica, FG – Fowlera-Guggenheima) do danych z równania Langmuira, na które nałożono błędy.

Modele najlepiej dopasowane charakteryzują się maksymalnym parametrem R^2 i minimalnym *AIC*. Różnica pomiędzy wartościami *AIC* jest większa[76] niż w przypadku R^2, co rzeczywiście potwierdza, iż kryterium informacyjne Akaike jest lepiej przystosowane do oceny zgodności dopasowania modelu. Na podstawie powyższego wykresu wskaźnik R^2

---

[76] Jeżeli chodzi o wartości względne

pozwala w zasadzie wykluczyć dopasowanie izotermy Freundlicha i podważyć zasadność stosowania modelu Jovanovica. Wciąż jednak charakteryzuje się on wartością R_{corr}^2 większą niż 0,99, co sugeruje bardzo dobre dopasowanie. Natomiast AIC_{corr} wskazuje, że wybór powinien ograniczać się do izotermy Langmuira, Sipsa i Fowlera-Guggenheima. Taki wniosek nie powinien dziwić, bowiem zarówno izoterma Sipsa jak i Fowlera-Guggenheima w określonych sytuacjach redukuje się do izotermy Langmuira. Mówiąc inaczej – izoterma Langmuira jest szczególnym przypadkiem zarówno izotermy Sipsa i izotermy Fowlera-Guggenheima.

„Czułość" parametrów określających zgodność dopasowania można jeszcze zwiększyć przeprowadzając prostą operację matematyczną, której wynikiem jest tak zwana waga *AIC*. Pierwszym etapem będzie wyznaczenie rozpiętości wartości AIC_{corr} dla wszystkich rozpatrywanych modeli zgodnie z równaniem:

$$\Delta = \exp\left[-{}^{1}/_{2}\,(AIC_{corr} - \min\{AIC_{corr}\})\right] \tag{A.2}$$

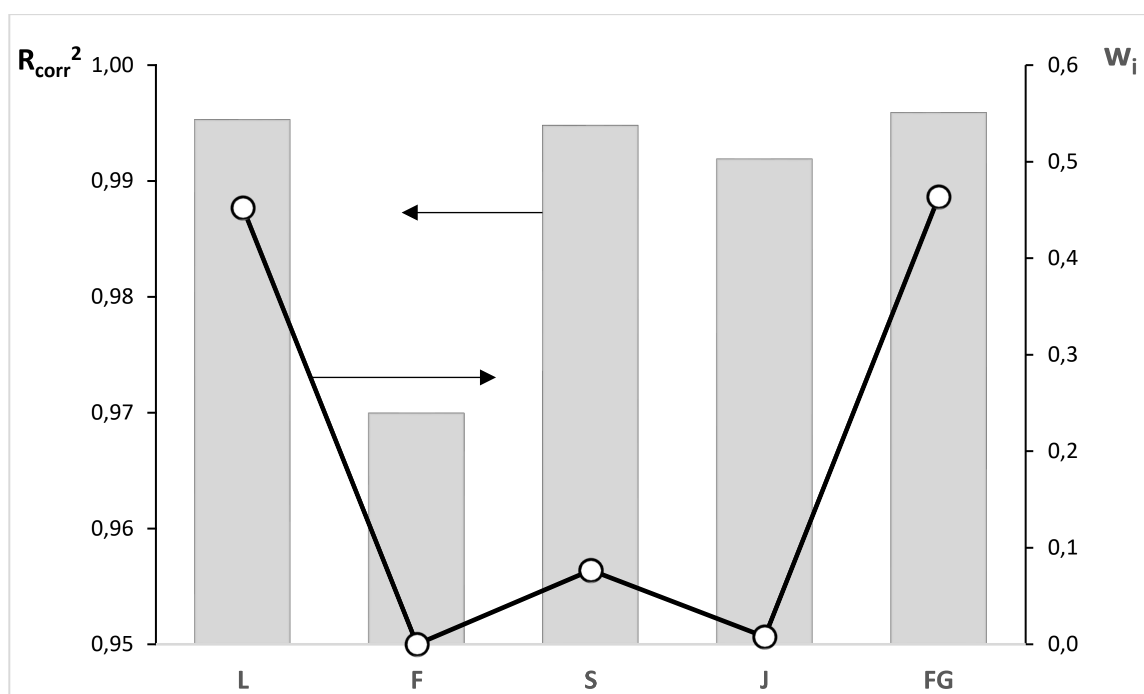
gdzie $\min\{AIC_{corr}\}$ oznacza wartość najmniejszą spośród wszystkich AIC_{corr} w rozpatrywanym zbiorze modeli teoretycznych. Następnie dzieląc uzyskaną dla danego modelu Δ przez sumę wszystkich Δ uzyskujemy poszukiwaną wagę, która będzie tym większa im lepiej dane empiryczne dają się opisać rozpatrywanym modelem teoretycznym[77]:

$$w_i = {}^{\Delta_i}/_{\sum \Delta_i} \tag{A.3}$$

Po zastosowaniu takiej procedury możemy już całkowicie wykluczyć zasadność stosowania modelu Sipsa do opisu danych i ograniczyć wybór do modelu Langmuira i Fowlera-Guggenheima. Widać to wyraźnie na rysunku A.5.

---

[77] Czyli w tym miejscu zależy nam na poszukiwaniu największej wartości wagi.

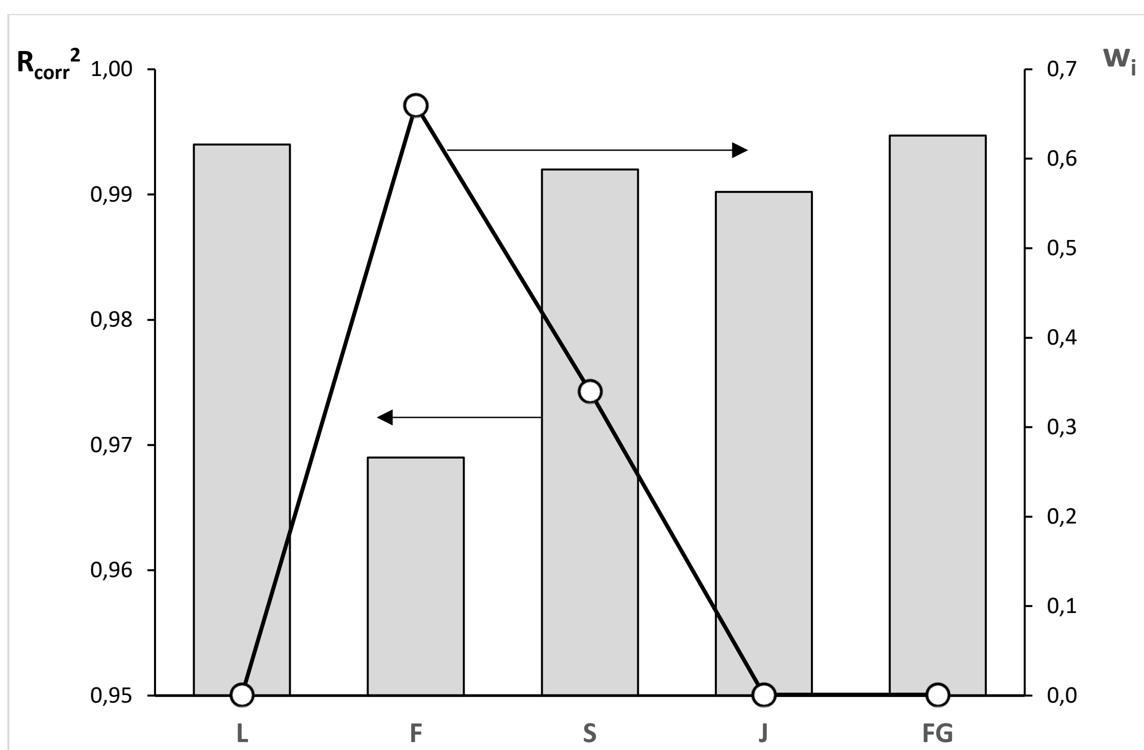


Rysunek A.5. Wykres przedstawiający wartości R_{corr}^2 i w_i dla prób dopasowania izoterm (L – Langmuira, F – Freundlicha, S – Sipsa, J – Jovanovica, FG – Fowlera-Guggenheima) do danych z równania Langmuira, na które nałożono błędy.

Nieco większa jest wartość wagi dla modelu Langmuira i to on powinien być w pierwszej kolejności rozważony w przypadku takiego zestawu danych.

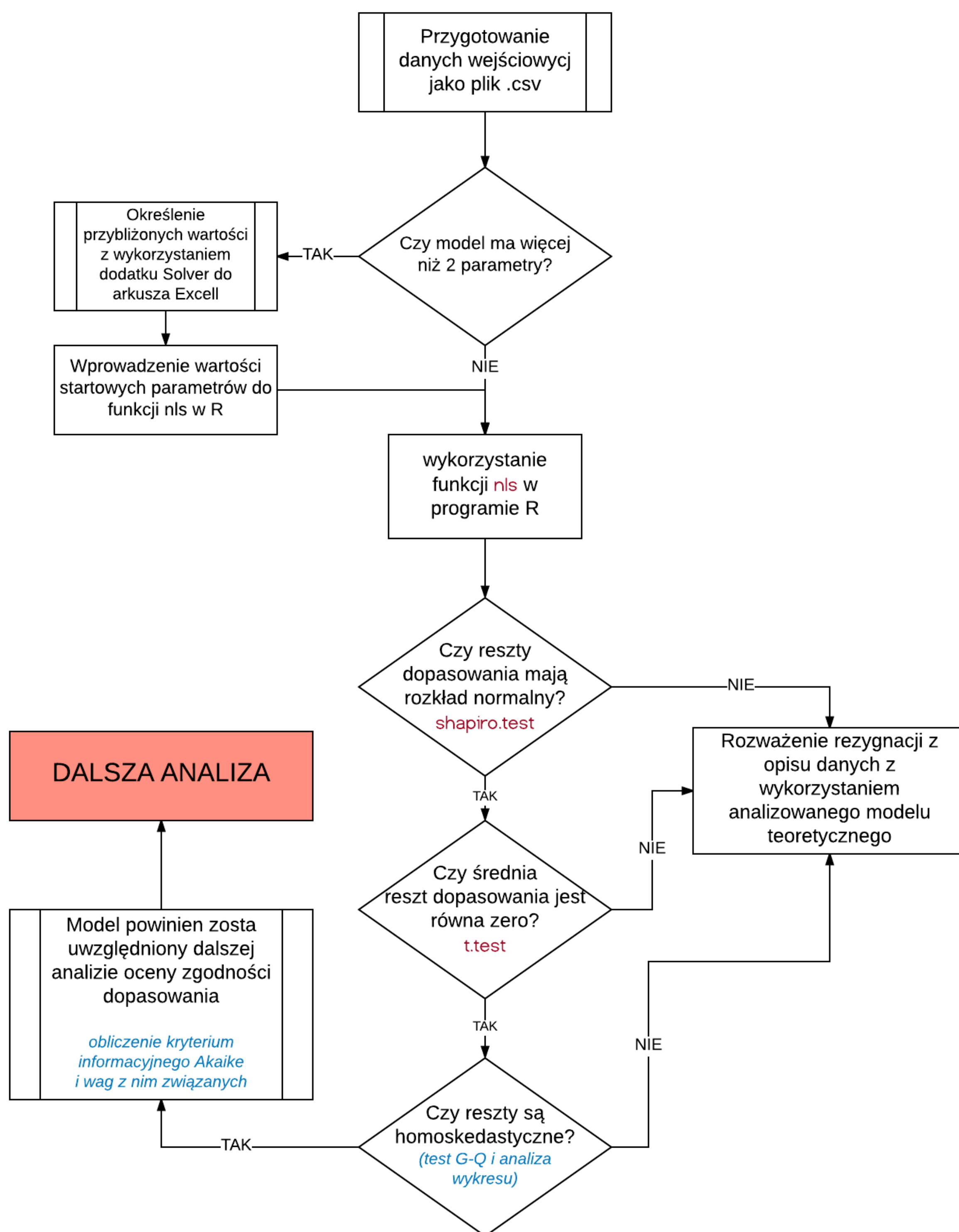
Oczywiście, zaprezentowane postępowanie nie daje zawsze ścisłej i jednoznacznej odpowiedzi pozostawiając możliwość wyboru osobie analizującej dane. Jednak zaproponowany algorytm pozwala uniknąć pełnej dowolności przy interpretowaniu wyników i wyborze izotermy teoretycznej do opisu danych eksperymentalnych. W przypadku wszystkich przetestowanych (na danych pochodzących z obliczeń bezpośrednio z izotermy) danych ostatecznie algorytm pozostawia albo tylko izotermę wyjściową – jak w przypadku modelu Freundlicha, co widać na rysunku A.6. albo dwie „pokrewne" izotermy jak w przypadku omówionego przypadku uzyskanego na podstawie izotermy Langmuira.

Warto jednak zwrócić uwagę, że niezbędna jest dalsza analiza danych (która zostanie pokazana dalej na przykładzie empirycznych danych). Jeżeli dotyczy ona kilku izoterm, to aby porównanie było wiarygodne powinny być one opisane zgodnie z tym samym modelem adsorpcji.



Rysunek A.6. Wykres przedstawiający wartości R_{corr}^2 i w_i dla prób dopasowania izoterm (L – Langmuira, F – Freundlicha, S – Sipsa, J – Jovanovica, FG – Fowlera-Guggenheima) do danych z równania Freundlicha, na które nałożono błędy.

W świetle powyższych rozważań i wniosków należy stwierdzić, że zaproponowana procedura, której kolejne kroki przedstawia rysunek A.7. jest odpowiednim algorytmem, który może umożliwić wiarygodne i powtarzalne dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli teoretycznych. Ponadto stosowanie takiego modelu byłoby pożądane nie tylko jeżeli chodzi o wyniki pochodzące z adsorpcji.



Rysunek A.7. Schemat blokowy zaproponowanej procedury wyboru modelu do opisu danych eksperymentalnych.

Dodatek B.

Kod języka R wykorzystany do wyznaczenia obrysu obszaru niepewności

Niniejszy dodatek zawiera przykładowy kod umożliwiający wyznaczenie obrysu przedziału ufności parametrów w modelach dwuparametrowych. Zastosowany model jest modelem Freundlicha, jednak stosując zaledwie drobne korekty można zastosować tutaj dowolny inny model dwuparametrowy. Rozbudowanie pewnych fragmentów pozwoli zaś wyznaczyć krawędzie kształtu w dowolnej przestrzeni n-wymiarowej, gdzie *n* jest liczbą parametrów modelu i jednocześnie wymiarem przestrzeni niezbędnej do przedstawienia graficznego obszaru niepewności parametrów.

```
library(gmp)
library(proto)
library(nls2)
library(lmtest)

dane <- read.csv(file.choose())

mx <- data.matrix(dane)
adsorpcja <- mx[,2]
stezenie <- mx[,1]

Freundlich <- function (zm_stezenie, st_k, st_n){
  wynik = st_k * zm_stezenie ^ (1 / st_n)
  return(wynik)
}

opt_Freundlich <- function(stezenie, max_k, min_k, max_n, min_n,
siatka){
  krok_k = (max_k - min_k) / siatka
  krok_n = (max_n - min_n) / siatka
```

```
  wektor_reszt <- c()
  poz_min <- c()
  for (dn in 1:siatka){
    n_akt <- min_n + (dn * krok_n)
    wektor_pomocniczy <- c()
    RS <- c()
    RSQ <- c()
    RSS <- 0
    for (dk in 1:siatka){
      k_akt <- min_k + (dk * krok_k)
      RS <- adsorpcja - Freundlich(stezenie, k_akt, n_akt)
      RSQ <- RS^2
      RSS <- sum(RSQ)
      wektor_pomocniczy <- c(wektor_pomocniczy, RSS)
    }
    wektor_reszt <- c(wektor_reszt, min(wektor_pomocniczy))
    poz_min <- c(poz_min, which.min(wektor_pomocniczy))
  }
  krotnosc_n <- which.min(wektor_reszt)
  krotnosc_k <- poz_min[krotnosc_n]
  n <- min_n + (krok_n * krotnosc_n)
  k <- min_k + (krok_k * krotnosc_k)
  return <- c(k, n, min(wektor_reszt))
}

opt_Freundlich2 <- function(stezenie, max_k, min_k, max_n, min_n,
siatka, RRS_o, limit){
  krok_k = (max_k - min_k) / siatka
  krok_n = (max_n - min_n) / siatka
  wektor_n <- c()
  wektor_k <- c()
  for (dn in 1:siatka){
```

```
    n_akt <- min_n + (dn * krok_n)
    wektor_pk <- c()
    for (dk in 1:siatka){
      k_akt <- min_k + (dk * krok_k)
      RS <- adsorpcja - Freundlich(stezenie, k_akt, n_akt)
      RSQ <- RS^2
      RSS <- sum(RSQ)
      x <- (RSS - RSS_o) / RSS_o
      if (x<limit) {
        wektor_pk <- c(wektor_pk, k_akt)
      }
    }
    if (length(wektor_pk) > 0) {
      print(paste(n_akt, min(wektor_pk)))
      print(paste(n_akt, max(wektor_pk)))
    }
  }
}

opt <- opt_Freundlich(stezenie, 0.01, 20, 0.01, 20, 512)

k_o <- opt[1]
n_o <- opt[2]
RSS_o <- opt[3]

parametry = 2
limit = qf(0.95, parametry, length(adsorpcja) - parametry) *
parametry / (length(adsorpcja) - parametry)

opt2 <- opt_Freundlich2(stezenie, k_o-1.5, k_o+1.5, n_o-1.5,
n_o+1.5, 2000, RSS_o, limit)
```

Linie 1-4 zawierają polecenia importujące do programu pakiety statystyczne, które były stosowane w niniejszej pracy.

Linie 6-10 odpowiadają za pobranie danych w postaci zgodnej z tą przedstawioną w dodatku A do niniejszej pracy.

Linie 12-15 definiują funkcję umożliwiającą obliczenie adsorpcji zgodnie z izotermą Freundlicha na podstawie rzeczywistego stężenia (danej eksperymentalnej) oraz stałych oznaczonych jako `st_k` i `st_n`.

Linie 17-44 przedstawiają prosty algorytm, który jest podstawą funkcji przybliżającej numerycznie najlepsze dopasowanie parametrów. Zastosowana metoda jest prosta – zakres parametru *k* od `max_k` do `min_k` oraz parametru *n* od `max_n` do `min_n` jest dzielony na siatkę. Liczbę podziałów określa parametr `siatka`. Następnie komputer tworzy kolejne izotermy modelowe Freundlicha (w liczbie `siatka * siatka`) i dla każdej z nich oblicza sumę kwadratów reszt. Następnie jako wynik zwraca tę, dla której ta suma kwadratów reszt była najmniejsza. Funkcja ta została dołączona do tego dodatku, ponieważ umożliwia szybkie zoptymalizowanie izotermy dwuparametrowej metodą najmniejszych kwadratów. W przypadku analizy danych w niniejszej pracy nie korzystano z tego fragmentu kodu, a do obliczeń wykorzystywano parametry uzyskane z wcześniejszych obliczeń. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, iż chcąc zwiększyć dokładność wyznaczania parametrów najlepszego dopasowania należy ewentualnie zwiększać „gęstość" badanych punktów. Można to robić zwiększając wartość parametru `siatka` albo zmniejszając różnicę pomiędzy wartościami maksymalnymi i minimalnymi dla testowanych parametrów izotermy. Konieczne jest jednak kontrolowanie, czy uzyskane wyniki w tym wypadku nie leżą na (lub w pobliżu) wyznaczonej „granicy"[78]. W takim wypadku należy przeprowadzić procedurę ponownie dla szerszych zakresów testowanych. Funkcja `opt_Freundlich` jest wykorzystana w linii 73. Jak wspomniano, w niniejszych badaniach nie korzystano z niej – wartości optymalne parametrów (`k_o`, `n_o`) oraz sumy reszt kwadratów (`RSS_o`) wyznaczone były wcześniej.

---

[78] Czyli, czy nie są bliskie któremuś z parametrów: `max_k, min_k, max_n, min_n`

Linie 46-71 definiują funkcję wyznaczającą obrys obszaru niepewności parametrów izotermy. Tu również zastosowano proste podejście numeryczne wykorzystujące siatkę. Dla danego parametru *n* sprawdza się wszystkie[79] parametry *k*, które są przechowywane w wektorze `wektor_pk`. Jeżeli dla danego *n* ten wektor nie jest pusty, to funkcja zwraca wartość maksymalną i minimalną parametru *k* wraz z parametrem *n*. Takie punkty składają się ostatecznie na obrys obszaru niepewności, który był przedstawiony m.in. na rysunku 8.6. Przy przejściu do kolejnego wektor jest „czyszczony" przy pomocy komendy[80]:

```
wektor_pk <- c()
```

Obszar wyznaczany jest w oparciu o nierówność (4.22) – parametrem kluczowym do jego wyznaczenia w niniejszym kodzie jest obliczony w linii 79 `limit`.

Ostatecznie funkcja `opt_Freundlich2` jest wykorzystywana w linii 82. Granice obszaru siatki wyznaczane były arbitralnie[81].

[79] Przez wszystkie należy rozumieć: wszystkie przewidziane w utworzonej siatce – w tym miejscu rozważane wartości są dyskretne.
[80] Mówiąc dokładniej taka komenda w języku R podstawia w miejsce `wektor_pk` pusty wektor (do którego dołączane będą później znalezione wartości)
[81] Czyli w pewien sposób „metodą prób i błędów" – tak długo, aż zawierały cały wyznaczony obszar niepewności.

Bibliografia

[1] R. Z. Sagdeev, Y. N. Molin, K. M. Salikhov, T. V. Leshina, M. A. Kamha i S. M. Shein, „Effects of Magnetic Field on Chemical Reactions,” *MRC,* tom 5, nr 12, str. 603-606, 1973.

[2] H. E. LundagerMadsen, „Influence of magnetic field on the precipitation of some inorganic salts,” *Journal of Crystal Growth,* tom 152, nr 1-2, str. 94-100, 1995.

[3] S. Knez i C. Pohar, „The magnetic field influence on the polymorph composition of $CaCO_3$ precipitated from carbonized aqueous solutions,” *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 281, nr 2, str. 377-388, 2005.

[4] D. Myśliwiec, A. Szcześ i S. Chibowski, „Influence of static magnetic field on the kinetics of calcium carbonate formation,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* tom 35, str. 400-407, 2016.

[5] K. Higashitani, J. Oshitani i N. Ohmura, „Effects of magnetic field on water investigated with fluorescent probes,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* tom 109, str. 167-173, 1996.

[6] L. Hołysz, E. Chibowski i A. Szcześ, „Influence of impurity ions and magnetic field on the properties of freshly precipitated calcium carbonate,” *Water Research,* tom 37, nr 14, str. 3351-3360, 2003.

[7] J. Patkowski, D. Myśliwiec i S. Chibowski, „Adsorption of polyethyleneimine (PEI) on hematite. Influence of magnetic field on adsorption of PEI on hematite,” *Materials Chemistry and Physics,* tom 144, nr 3, str. 451-461, 2014.

[8] G. Li, W. Zhu, C. Zhang, S. Zhang, L. Liu, L. Zhu i W. Zhao, „Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue,” *Bioresource Technology,* tom 206, str. 16-22, 2016.

[9] P. Borowski, Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej, Lublin: Wydawnictwo Uniwersytetu Marii-Curie, 2005.

[10] R. P. Feynman, R. Leighton i M. Sands, Feynmana wykłady z fizyki, Warszawa: Wydawnicwo Naukowe PWN, 2009.

[11] D. J. Griffiths, Podstawy elektrodynamiki, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.

[12] A. Wróblewski, Historia fizyki : od czasów najdawniejszych do współczesności, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006.

[13] K. H. Buschow i F. R. de Boer, Physics of Magnetism, New York, Boston, Dorderecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2004.

[14] S. Eidelman i Particle Research Group, „Magnetic Monopole Searches,” *Physical Letters B,* nr 592, str. 1-9, 2004.

[15] F. Moulin, „Magnetic monopoles and Lorentz force,” *Il Nuovo Cimento B,* nr 116, str. 869-877, 2001.

[16] X.-G. Wen i E. Witten, „Electric and Magnetic Charges in Superstring Models,” *Nuclear Physics,* nr B26, str. 651-677, 1985.

[17] W. Mizerski, Tablice astronomiczno-fizyczne, Warszawa: Wydawnictwo Adamant, 2005.

[18] „Los Alamos National Laboratory,” 22 marzec 2012. [Online]. Available: https://www.lanl.gov/science-innovation/features/science-digests/world-record-set-magnetic-field.php. [Data uzyskania dostępu: 12 październik 2016].

[19] S. A. Fulling i M. N. Sinyakov, Linearity and the mathematics of several variables, Singapur: World Scientific, 2000.

[20] C. Finlay i i inni, „International Geomagnetic Reference Field: the eleventh generation,” *Geophysical Journal International,* nr 183, str. 1216–1230, 2010.

[21] R. Boca, Theoretical Foundations of Molecular Magnetism, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo: Elsevier, 1999.

[22] C. Gonano, R. Zich i M. Mussetta, „Definition for Polarization P and Magnetization M Fully Consistent,” *Progress In Electromagnetics Research B,* nr 64, str. 83–101, 2015.

[23] D. Myśliwiec, Badanie wpływu pola magnetycznego na adsorpcję polietylenoiminy (PEI) na granicy faz tlenek żelaza (III) | roztwór wodny polimeru, Lublin: UMCS (praca magisterska), 2012.

[24] R. Skomski, Simple Models of Magnetism, New York: Oxford University Press, 2008.

[25] R. Carlin i A. van Duyneveldt, Magnetic Properties of Transition Metal Compounds, New York: Springer, 1977.

[26] R. Carlin, Magnetochemistry, Berlin: Springer, 1986.

[27] J. Jackson, Classical Electrodynamics, United States of America: John Wiley & Sons, 1999.

[28] S. Szpilkowski, Podstawy mechaniki kwantowej, Lublin: Wydawnictwo UMCS, 2011.

[29] R. Shankar, Mechanika kwantowa, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006.

[30] J. Bodzenta, Wykłądy z fizyki, Gliwice: Wydawnictwo Pracowni Komputerowej Jacka Skalmierskiego, 2009.

[31] D. Rothe i Y. Cai, „Review of dynamic stability of repulsive-force maglev suspension systems,” *IEEE Transactions on Magnetics,* nr 38, str. 1383 - 1390, 2002.

[32] M. Westphal, Paleomagnetyzm i własności magnetyczne skał, Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 1993.

[33] W. Nolting i A. Ramakanth, Quantum Theory of Magnetism, Berlin Heidelberg: Springer, 2009.

[34] M. Cyrot, Wstęp do nadprzewodnictwa. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1966.

[35] J. Schenck, „The role of magnetic susceptibility in magnetic resonance imaging: MRI magnetic compatibility of the first and second kinds,” *Medical Physics,* nr 23, str. 815–850, 1993.

[36] G. Miessler, P. Fischer i D. Tarr, Inorganic Chemistry, Pearson, 2011.

[37] P. A. Joy, P. S. Anil Kumar i S. K. Date, „The relationship between field-cooled and zero-field-cooled,” *Journal of Physics: Condensed Matter,* nr 48, str. 11049-11054, 1998.

[38] D. M. Rutheven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Nowy Jork: John Wiley and Sons, 1984.

[39] J. Ościk, Adsorpcja, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1983.

[40] J. Lyklema, Fundamentals of Surface and Colloid Science, Londyn: Academic Press, 2001.

[41] L. Huppenthal, Roztwory polimerów, Toruń: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2008.

[42] S. Chibowski, Studia nad mechanizmem adsorpcji makrocząsteczek polimeru na granicy faz ciało stałe/roztwór wodny - konformacje powierzchniowe, Lublin: Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 1990.

[43] R. P. Richter, R. Berat i A. R. Brisson, „Formation of Solid-Supported Lipid Bilayers: An Integrated View,” *Langmuir,* tom 22, nr 8, str. 3497-3505, 2006.

[44] L. Wagberg, G. Pettersson i S. Notley, „Adsorption of bilayers and multilayers of cationic and anionic co-polymers of acrylamide on silicon oxide,” *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 274, nr 2, str. 480-488, 2004.

[45] P. C. Himenez, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Nowy Jork: Marcel Dekker Inc., 1998.

[46] R. Kose, W. A. Brown i D. A. King, „Role of Lateral Interactions in Adsorption Kinetics: CO/Rh{100},” *Journal of Physical Chemistry B,* tom 103, nr 51, str. 8722-8725, 1999.

[47] J. J. Plata, V. Collico, A. M. Marquez i J. Fdez Sanz, „Analysis of the origin of lateral interactions in the adsorption of small organic molecules on oxide surfaces,” *8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (ESPA 2012) ,* str. 177-183, 2012.

[48] „IUPAC Recomendations,” *Pure and Applied Chemistry,* tom 66, p. 1739, 1994.

[49] Z. A. Alothman, „A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials,” *Materials,* tom 5, str. 2874-2902, 2012.

[50] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscoul, R. A. Pierotti, J. Rouquerol i T. Siemieniewska, „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity,” *Pure and Applied CHemistry,* tom 57, p. 603–619, 1985.

[51] „Theadsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *Journal of the American Chemical Society,* tom 40, nr 9, p. 1361–1403, 1918.

[52] M. Jaroniec, „Adsorption on heterogeneous surfaces: The exponential equation for the overall adsorption isotherm,” *Surface Science,* tom 50, nr 2, str. 553-564, 1975.

[53] N. R. Draper i H. Smith, Applied Regression Analysis, Nowy Jork: John Wiley and Sons, 1998.

[54] M. Walesiak i E. Gatnar, Statystyczna analiza danych z wykorzystaniem programu R, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2018.

[55] S. Chatterjee i J. S. Simonoff, Handbook of Regression Analysis, New Jersey: John Wiley and Sons, 2013.

[56] D. D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Londyn: Imperial College Press, 1998.

[57] S. Brauner, P. H. Emmet i E. Teller, „Journal of the American Chemical Society,” *Journal of the American Chemical Society,* tom 60, str. 309-319, 1938.

[58] C. H. Wang i B. J. Hwang, „A general adsorption isotherm considering multi-layer adsorption and heterogeneity of adsorbent,” *Chemical Engineering Science,* tom 55, str. 4311-4321, 2000.

[59] A. W. Marczewski i M. Jaroniec, „A new isotherm equation for single-solute adsorption from dilute solutions on energetically heterogeneous solids,” *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly,* tom 114, nr 6-7, str. 711-715, 1983.

[60] M. Jaroniec i A. W. Marczewski, „Physical adsorption of gases on energetically heterogeneous solids II. Theoretical extension of a generalizedLangmuir equation and its application for analysing adsorption data,” *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly,* tom 115, nr 8-9, str. 1013-1038, 1984.

[61] M. Jaroniec, R. Madey i D. Rothstein, „Correlation of heterogeneity parameters for adsorption of single gases and gas mixtures on solids,” *Chemical Engineering Science,* tom 42, nr 9, str. 2135-2141, 1987.

[62] G. P. Jeppu i T. P. Clement, „A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects,” *Journal of Contaminant Hydrology,* tom 1, str. 46-53, 2012.

[63] E. Turiel, C. Perez-Conde i A. Martin-Esteban, „Assessment of the crossreactivity reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm,” *The Analyst,* tom 128, nr 2, str. 137-141, 2003.

[64] P. F. Zito, A. Caravella, A. Brunetti, E. Drioli i G. Barbieri, „Estimation of Langmuir and Sips Models Adsorption Parameters for NaX and NaY FAU Zeolites,” *Journal of Chemical and Engineering Data,* tom 60, nr 10, str. 2858-2868, 2015.

[65] K. Vasanth Kumar, M. Monteiro de Castro, M. Martinez-Escandell, M. Molina-Sabio i F. Rodriguez-Reinoso, „A site energy distribution function from Toth isotherm for adsorption of gases on heterogeneous surfaces,” *Physical Chemistry Chemical Physics,* tom 13, nr 13, str. 5753-5759, 2011.

[66] G. McKay, A. Mesdaghinia, S. Nasseri, M. Hadi i M. S. Aminabad, „Optimum isotherms of dyes sorption by activated carbon: Fractional theoretical capacity and error analysis,” *Chemical Engineering Journal,* tom 251, str. 236-247, 2014.

[67] R. D. Johnson i F. H. Arnold, „The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption,” *Biochimica and Biophysica Acta,* tom 1247, nr 2, str. 293-297, 1995.

[68] N. S. Yousef, R. Farouq i R. Hazzaa, „Adsorption kinetics and isotherms for the removal of nickel ions from aqueous solutions by an ion-exchange resin: application of two and three parameter isotherm models,” *Desalination and Water Treatment,* tom 57, nr 46, str. 21925-21938, 2014.

[69] B. Nagy, C. Manzatu, A. Maicaneanu, C. Indolean, L. Barbu-Tudoran i C. Majdik, „Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using Agaricus bisporus macrofungus,” *Arabian Journal of Chemistry,* tom 10, nr S2, str. S3569-S3579, 2017.

[70] M. V. Szombathely, P. Brauer i M. Jaroniec, „The solution of adsorption integral equations by means of the regularization method,” *Journal of Computational Chemistry,* tom 13, nr 1, str. 17-32, 1992.

[71] M. Jaroniec, J. Choma i X. Lu, „An improved method for evaluating the micropore-size distribution from adsorption isotherm,” *Chemical Engineering Science,* tom 46, nr 12, str. 3299-3301, 1991.

[72] R. D. Ambashta i M. Sillanpaa, „Water purification using magnetic assistance: A review,” *Journal of Hazardous Materials,* tom 180, nr 1-3, str. 38-49, 2010.

[73] P. Berger, N. Adelman, K. Beckman, D. Campbell, A. Ellis i G. Lisensky, „Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid,” *Journal of Chemical Education,* nr 76 (7), str. 943, 1999.

[74] Y. He, Q. Bi i T. Chen, „Heat Transfer of Ferrofluid: A Review,” *International Journal of Microscale and Nanoscale Thermal and Fluid Transport Phenomena,* tom 5, str. 155-177, 2015.

[75] H. Zhao, L. Li, J. Wang i R. Wang, „The Spherical Core-shell Magnetic Particles Constructed by Main-chain Palladium N-Heterocyclic Carbenes,” *Nanoscale,* tom 7, str. 3532-8, 2017.

[76] K. Higashitani, K. Okuhara i S. Hatade, „Effects of magnetic fields on stability of nonmagnetic ultrafine colloidal particles,” *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 152, nr 1, str. 125-131, 1992.

[77] K. Higashitani, A. Kage, S. Katamura, K. Imai i S. Hatada, „Effects of a Magnetic Field on the Formation of $CaCO_3$ Particles,” *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 156, nr 1, str. 90-95, 1993.

[78] K. Higashitani, H. Iseri, K. Okuhara, A. Kage i S. Hatade, „Magnetic Effects on Zeta Potential and Diffusivity of Nonmagnetic Colloidal Particles,” *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 172, nr 2, str. 383-388, 1995.

[79] E. Chibowski, A. Szcześ i L. Hołysz, „Influence of Sodium Dodecyl Sulfate and Static Magnetic Field on the Properties of Freshly Precipitated Calcium Carbonate,” *Langmuir,* tom 21, nr 18, str. 8114-8122, 2005.

[80] E. Chibowski, L. Hołysz i A. Szcześ, „Time dependent changes in zeta potential of freshly precipitated calcium carbonate,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* tom 222, nr 1-3, str. 41-54, 2003.

[81] F. Alimi, M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli i G. Maurin, „Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation,” *Desalination,* tom 206, nr 1-3, str. 163-168, 2007.

[82] L. Hołysz, M. Chibowski i E. Chibowski, „Time-dependent changes of zeta potential and other parameters of in situ calcium carbonate due to magnetic field treatment,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* tom 208, nr 1-3, str. 231-240, 2002.

[83] M. E. Botello-Zubiate, A. Alvarez, A. Martinez-Villafane, F. Almeyara-Calderon i J. A. Matutes-Aquino, „Influence of magnetic water treatment on the calcium carbonate phase formation and the electrochemical corrosion behavior of carbon steel,” *Journal of Alloys and Compounds,* tom 369, nr 1-2, str. 256-259, 2004.

[84] S. Knez i C. Pohar, „The magnetic field influence on the polymorph composition of $CaCO_3$ precipitated from carbonized aqueous solutions,” *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 281, nr 2, str. 377-388, 2005.

[85] J. Strazisar, S. Knez i S. Kobe, „The Influence of the Magnetic Field on the Zeta Potential of Precipitated Calcium Carbonate,” *Particle and Particle Systems Characterization,* tom 18, nr 5-6, str. 278-285, 2007.

[86] E. Chibowski, L. Hołysz i A. Szcześ, „Adhesion of in situ precipitated calcium carbonate in the presence and absence of magnetic field in quiescent conditions on different solid surfaces,” *Water Research,* tom 37, nr 19, str. 4685-4692, 2003.

[87] J. Skytte Sørensen i H. E. Lundager Madsen, „The influence of magnetism on precipitation of calcium phosphate,” *Journal of Crystal Growth,* tom 216, nr 1-4, str. 399-406, 2000.

[88] N. Saksono, M. Gozan, S. Bismo, E. Krisanti, E. Widaningrum, R. Widaningrum i S. K. Song, „Effects of magnetic field on calcium carbonate precipitation: Ionic and particle mechanisms,” *Korean Journal of Chemical Engineering,* tom 25, nr 5, str. 1145-1150, 2006.

[89] F. Alimi, M. Tlili, M. Ben Amor, G. Maurin i C. Gabrielli, „Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation in the presence of foreign ions,” *Surface Engineering and Applied Electrochemistry,* tom 45, nr 1, str. 56-62, 2009.

[90] F. Alimi, M. Tlili, C. Gabrielli, M. Georges i M. Ben Amor, „Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate,” *Water Research,* tom 40, nr 10, str. 1941-1950, 2006.

[91] F. Alimi, M. Tlili, M. Ben Amor, G. Maurin i C. Gabrielli, „Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,* tom 48, nr 8, str. 1327-1332, 2009.

[92] R. Gehr, Z. A. Zhai, J. Finch i S. Ram Rao, „Reduction of soluble mineral concentrations in $CaSO_4$ saturated water using a magnetic field,” *Water Research,* tom 29, nr 3, str. 933-940, 1995.

[93] M. Colic i D. Morse, „The elusive mechanism of the magnetic ‘memory’ of water,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* tom 154, nr 1-2, str. 167-174, 1999.

[94] M. C. Amiri i A. A. Dadkhah, „On reduction in the surface tension of water due to magnetic treatment,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* tom 278, str. 252-255, 2006.

[95] I. Otsuka i S. Ozeki, „Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties?,” *Journal of Physical Chemistry B,* tom 110, nr 4, str. 1509-1512, 2006.

[96] S. Ozeki i I. Otsuka, „Transient Oxygen Clathrate-like Hydrate and Water Networks Induced by Magnetic Fields,” *The Journal of Physical Chemistry B,* tom 110, nr 41, str. 20067-20072, 2006.

[97] K. Higashitani i J. Oshitani, „Magnetic Effects on Thickness of Adsorbed Layer in Aqueous Solutions Evaluated Directly by Atomic Force Microscope,” *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 204, nr 2, str. 363-368, 1998.

[98] J. Wang, Z. Luo, Y. Liang, Z. Li i L. Wang, „Effect of Electromagnetic Fields on Calcium Carbonate Solution Crystallization and Magnetic Memory Effect,” *Crystal Research and Technology,* 2017.

[99] R. Cai, H. Yang i W. Zhu, „The effects of magnetic fields on water molecular hydrogen bonds,” *Journal of Molecular Structure,* tom 938, nr 1-3, str. 15-19, 2009.

[100] Y. Wang, B. Zhang, Z. Gong, K. Gao, Y. Ou i J. Zhang, „The effect of a static magnetic field on the hydrogen bonding in water using frictional experiments," *Journal of Molecular Structure,* tom 1052, str. 102-104, 2013.

[101] M. Sueda, A. Katsuki, M. Nonomura, R. Kobayashi i Y. Tanimoto, „Effects of High Magnetic Field on Water Surface Phenomena," *The Journal of Physical Chemistry C,* tom 111, nr 39, str. 14389-14393, 2007.

[102] H. Hosoda, H. Mori, N. Sogoshi, A. Nagasawa i S. Nakabayashi, „Refractive Indices of Water and Aqueous Electrolyte Solutions under High Magnetic Fields," *The Journal of Physical Chemistry A,* tom 108, nr 9, str. 1461-1464, 2004.

[103] T. R. Rodgers, „Magnetic field effects in chemical systems," *Pure and Applied Chemistry,* tom 81, nr 1, str. 19-43, 2009.

[104] G. A. van Ewijk i G. J. Vorge, „Phase Behavior of Magnetic Colloid−Polymer Mixtures: 1. Mean Field Calculations," *Langmuir,* tom 18, nr 2, str. 377-381, 2002.

[105] G. A. van Ewijk, G. J. Vroege i B. W. M. Kuipers, „Phase Behavior of Magnetic Colloid−Polymer Mixtures: 2. A Magnetic Sensing Coil Study," *Langmuir,* tom 18, nr 2, str. 382-390, 2002.

[106] J. L. Goncalves, A. F. J. Bombard, D. A. W. Soares i G. B. Alcantara, „Reduction of paraffin precipitation and viscosity of Brazilian crude oil exposed to magnetic fields," *Energy fuels,* tom 24, str. 3144-3149, 2010.

[107] W. Canas-Martin, J. D. Ortiz-Arango, U. E. Guerrero-Aconcha i C. Lira-Galean, „Thermodynamics of wax precipitation under the influence of magnetic fields," *American Institute of Chemical Engineers Journal,* tom 52, nr 8, str. 2887-2898, 2006.

[108] H. Inaba, T. Saitou, K. Tozaki i H. Hayashi, „Effect of the magnetic field on the melting transition of H_2O and D_2O measured by a high resolution and supersensitive differential scanning calorimeter," *Journal of Applied Physics,* tom 96, str. 6127-6132, 2004.

[109] Y. Z. Guo, D. C. Yin, J. Y. Shi, C. Y. Zhang, Y. M. Liu, H. H. Huang, Y. Liu, Y. Wang, W. H. Guo, A. R. Qian i P. Shang, „Evaporation rate of water as a function of a magnetic field and field gradient," *International Journal of Molecular Science,* tom 13, nr 12, str. 16916-16928, 2012.

[110] L. Hołysz, A. Szcześ i E. Chibowski, „Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions," *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 316, str. 996-1002, 2007.

[111] A. Szcześ, E. Chibowski, L. Hołysz i P. Rafalski, „Effects of static magnetic field on electrolyte solutions under kinetic condition," *Journal of Physical Chemistry A,* tom 115, nr 21, str. 5449-5452, 2011.

[112] H. Chang, T. T. Tsung, C. R. Lin, H. M. Lin, C. K. Lin, C. H. Lo i H. T. Su, „A Study of Magnetic Field Effect on Nanofluid Stability of CuO," *Materials Transactions,* tom 45, nr 4, str. 1375-1378, 2004.

[113] H. E. Lundager Madsen, „Theory of electrolyte crystallization in magnetic field," *Journal of Crystal Growth,* tom 305, nr 1, str. 271-277, 2007.

[114] H. E. Lundager Madsen, „Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water," *Journal of Crystal Growth,* tom 267, nr 1-2, str. 251-255, 2004.

[115] A. C. Cefalas, S. Kobe, G. Drazic, E. Sarantopoulou, Z. Kollia, J. Strazisar i A. Meden, „Nanocrystallization of $CaCO_3$ at solid/liquid interfaces in magnetic field: A quantum approach," *Applied Surface Science,* tom 254, str. 6715-6724, 2008.

[116] S. Srebrenik, S. Nadiv i I. J. Lin, „Magnetic treatment of water - a theoretical quantum model," *A\Magnetic and Electrical Separation,* tom 5, str. 71-91.

[117] T. Osuga i H. Tatsuoka, „Magnetic-field transfer of water molecules," *Journal of Applied Physics,* tom 106, 2009.

[118] O. F. Gonzalez Vazquez, M. del Rosario Moreno Virgen, V. Hernandez Montoya, R. Tovar Gomez, J. L. Alcantara Flores, M. A. Perez Cruz i M. A. Montes Moran, „Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon,” *Industrial & Engineering Chemistry Research,* tom 55, nr 34, str. 9323–9331, 2016.

[119] R. Sivashankar, A. B. Sathya, K. Vasantharaj i V. Sivasubramanian, „Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management,* tom 12, str. 36-49, 2014.

[120] H. Yan, H. Li, H. Yang, A. Li i R. Cheng, „Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere,” *Chemical Engineering Journal,* tom 223, str. 402-411, 2013.

[121] H. Yang, B. Yuan, Y. B. Lu i R. S. Cheng, „Preparation of magnetic chitosan microspheres and its applications in wastewater treatment,” *Science in China Series B: Chemistry,* tom 52, nr 3, p. 249–25, 2009.

[122] Z. Zhang i J. Kong, „Novel magnetic Fe_3O_4@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution,” *Journal of Hazardous Materials,* tom 193, str. 325-329, 2011.

[123] A. A. Tireli, F. C. Firmino Marcos, L. Ferreira Oliveira, I. do Rosairo Guimares, M. C. Guerreiro i J. P. Silva, „Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron,” *Applied Clay Science,* tom 98, str. 1-7, 2014.

[124] K. Ratajczak i K. Loska, „Stimulation of Heavy Metal Adsorption Process by Using a Strong Magnetic Field,” *Water Air and Soil Pollution,* tom 229, 2018.

[125] X. Hao, H. Liu, G. Zhang, H. Zou, Y. Zhang, M. Zhou i Y. Gu, „Magnetic field assisted adsorption of methyl blue onto organo-bentonite,” *Applied Clay Science,* tom 55, str. 177-180, 2012.

[126] J. F. de Brito, L. de Oliveira Fereira, M. C. Ragozoni Pereira, J. P. da Silva i T. C. Ramalho, „Adsorption of Aromatic Compounds Under Magnetic Field Influence,” *Water, Air, & Soil Pollution,* tom 6, str. 3545-3551, 2012.

[127] Y. Lipatov, T. Todosijchuk, V. Chornaya i G. Menzheres, „Dependence of the Adsorption of Polymer Mixtures from Solution on the Amount of an Adsorbent,” *Journal of Colloid and Interface Science,* tom 246, nr 1, str. 29-33, 2002.

[128] „Measurement Error in Nonlinear Models. A Modern Perspective,” *Monographs on Statistics and Applied Probability,* nr 105, 2006.

[129] D. T. Larose, Metody i modele eksploracji danych, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.

[130] W. J. Krzanowski, Principles of Multivariate Analysis: A User’s Perspective, Oxford University Press, 2000.

[131] G. J. McLachlan, Discriminant Analysis and Statistical Pattern Recognition, Wiley Interscience, 2004.

[132] W. Zucchini, „An Introduction to Model Selection,” *Journal of Mathematical Psychology,* tom 44, nr 1, str. 41-61, 2000.

[133] D. Myśliwiec i S. Chibowski, „Statistical analysis of adsorption experimental data–the influence of the selection of error function on optimized isotherm parameters,” *Annales UMCS, Chemia,* tom 68, str. 63-73, 2014.

[134] P. Biecek, Analiza danych z programem R. Modele liniowe z efektami stałymi, losowymi i mieszanymi, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.

[135] J. Namieśnik i P. Konieczka, Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2007.

[136] T. M. Ludden, S. L. Beal i L. B. Sheiner, „Comparison of the Akaike Information Criterion, the Schwarz criterion and the F test as guides to model selection,” *Journal of Pharmacokinetics and Biopharmaceutics,* tom 22, nr 5, str. 431-445, 1994.

[137] E. Gayawan i R. A. Ipinyomi, „A Comparison of Akaike, Schwarz and R Square Criteria for Model Selection Using,” *Australian Journal of Basic and Applied Sciences,* tom 4, nr 3, str. 3524-3530, 2009.

[138] C. A. Rohde, Introductory Statistical Inference with the Likelihood Function, Springer, 2014.

[139] D. Posada i T. D. Buckley, „Model Selection and Model Averaging in Phylogenetics: Advantages of Akaike Information Criterion and Bayesian Approaches Over Likelihood Ratio Tests,” *Systematic Biology,* tom 53, nr 5, str. 793-808, 2004.

[140] B. S. Everitt i A. Skrondal, Cambridge Dictionary of Statistics, Cambridge University Press, 2010.

[141] A. Zięba, Analiza danych w naukach ścisłych i technice, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.

[142] J. D. Taylor, Wstęp do analizy błędu pomiarowego, Warsawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012.

[143] A. H. Briggs, M. C. Weinstein, E. A. L. Fenwick, J. Karnon, M. J. Sculpher i A. D. Paltiel, „Model Parameter Estimation and Uncertainty: A Report of the ISPOR-SMDM Modeling Good Research Practices Task Force-6,” *Value in Health,* tom 15, str. 835-842, 2012.

[144] W. Hu, J. Xie, H. W. Chau i B. C. Si, „Evaluation of parameter uncertainties in nonlinear regression using Microsoft Excel Spreadshe,” *Environmental Systems Research,* tom 4, str. 4, 2015.

[145] L. Wasserman, All of Statistics: A Concise Course in Statistical Inference, Springer, 2004.

[146] A. Ruckstuhl, *Introduction to Nonlinear Regression,* 2010.

[147] D. M. Bates i D. G. Watts, Nonlinear Regression Analysis & Its Applications, John Wiley & Son, 1988.

[148] K. Uebo, R. Yamazaki i K. Yoshida, „Precipitation mechanism of calcium carbonate fine particles in a three-phase reactor,” *Advanced Powder Technology,* tom 3, nr 1, str. 71-79, 1992.

[149] J. Chen, X. Zhang, Y. Ge, M. Su i Z. Zhong, „The precipitation mechanism of calcium carbonate in the gas-liquid-solid three phase at alkalescency condition,” *Creystal Research and Technology,* tom 52, nr 2, 2017.

[150] R. Lee Penn, G. Oskam, T. J. Strathmann, P. C. Searson, A. T. Stone i D. R. Veblen, „Epitaxial Assembly in Aged Colloids,” *Journal of Physical Chemistry B,* tom 105, nr 11, str. 2177-2182, 2001.

[151] W. N. Al Nasser, A. Shaikh, C. Morriss, M. J. Hounslow i A. D. Salman, „Determining kinetics of calcium carbonate precipitation by inline technique,” *Chemical Engineering Science,* tom 63, nr 5, str. 1381-1389, 2008.

[152] N. Abdel-Aal, K. Satoh i K. Sawada, „Study of the adhesion mechanism of $CaCO_3$ using a combined bulk chemistry/QCM technique,” *Journal of Crystal Growth,* tom 245, nr 1-2, str. 87-100, 2002.

[153] J. D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw i L. G. Benning, „The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite,” *Nanoscale,* tom 3, nr 1, str. 265-271, 2011.

[154] M. C. Chang i C. Y. Tai, „Effect of the magnetic field on the growth rate of aragonite and the precipitation of $CaCO_3$,” *Chemical Engineering Journal,* tom 164, nr 1, str. 1-9, 2010.

[155] M. I. El-Khaiary, „Least-squares regression of adsorption equilibrium data:,” *Journal of Hazardous Materials,* tom 158, str. 73-87, 2008.

[156] G. M. Burke, D. E. Wurster, V. Buraphacheep, M. J. Berg, P. Veng-Pedersen i D. D. Schottelius, „Model Selection for the Adsorption of Phenobarbital by Activated Charcoal,” *Pharmaceutical Research,* tom 8, nr 2, str. 228-231, 1991.

[157] Y. S. Ho, „Selection of optimum sorption isotherm,” *Carbon,* tom 42, str. 2115-2116, 2004.

[158] T. V. Bharat, „Selection and Configuration of Sorption Isotherm Models in Soils Using Artificial Bees Guided by the Particle Swarm,” *Advances in Artificial Intelligence,* 2017.

[159] D. Myśliwiec, M. Chylińska, M. Szymańska-Chargot, S. Chibowski i A. Zdunek, „Revision of adsorption models of xyloglucan on microcrystalline cellulose,” *Cellulose,* tom 23, nr 5, str. 2819-2829, 2016.

[160] A. W. Marczewski, M. Sęczkowska, A. Deryło-Marczewska i M. Błachnio, „Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxyacid pesticides on activated carbon: effect of temperature,” *Adsorption,* tom 22, nr 4-6, str. 777-790, 2016.

[161] B. G. Kim, S. K. Choi, H. S. Chung i J. J. Lee, „Dispersing Characteristics of Graphite Suspension by Surface Modification with ABDM,” *Particulate Science and Technology,* tom 20, str. 95-107, 2002.

[162] A. Deryło-Marczewska, M. Zienkiewicz-Strzałka, K. Skrzypczyńska, A. Świątkowski i K. Kuśmierek, „Evaluation of the SBA-15 materials ability to accumulation of 4-chlorophenol on carbon paste electrode,” *Adsorption,* tom 22, str. 801-812, 2016.

[163] Z. Miao, Y. Luan, C. Qi i D. Ramella, „The synthesis of a bifunctional copper metal organic framework and its application in the aerobic oxidation/Knoevenagel condensation sequential reaction,” *Electronic Supplementary Material (ESI) for Dalton Transactions,* tom 45, nr 35, str. 13917-13924, 2016.

[164] A. Gierak, „Synthetic carbon adsorbents – the method of their preparation,” *Annales UMCS,* tom 64, nr 6, str. 75-85, 2009.

[165] J. Ryczkowski, „FTIR and FTIR PAS application in quantitative analysis of EDTA adsorption on alumina surfaces,” *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering,* tom 2089, str. 182-183, 1994.

[166] J. Ryczkowski, „Spectroscopic evidences of EDTA interaction with inorganic supports during the preparation of supported metal catalysts,” *Vibrational Spectroscopy,* tom 43, nr 1, str. 203-209, 2007.

[167] M. Chylińska, M. Szymańska-Chargot i A. Zdunek, „Imaging of polysaccharides in the tomato cell wall with Raman microspectroscopy,” *Plant Methods,* tom 10, str. 1-9, 2014.

[168] „XIV konferencja użytkowników i deweloperów ORACLE,” w *Wybrane metody redukcji wymiarowości danych oraz ich wizualizacji*, Szczyrk, 2008.

[169] L. V. Pérez-Arribas, M. E. León-González i N. Rosales-Conrado, „Learning Principal Component Analysis by Using Data from Air Quality Networks,” *Journal of Chemical Education,* tom 94, nr 4, str. 458–464, 2017.

[170] A. Savitzky i M. J. E. Golay, „Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures,” *Analytical Chemistry,* tom 36, nr 8, str. 1627-1639, 1964.

[171] S. L. Goertzen, K. D. Theriault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk i H. A. Andreas, „Standardization of the Boehm titration. Part I. CO2 expulsion and endpoint determination,” *Carbon,* tom 48, nr 4, str. 1252-1261, 2010.

[172] A. M. Oickle, S. L. Goertzen, K. R. Hopper, Y. O. Abdalla i H. A. Andreas, „Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant,” *Carbon,* tom 48, nr 12, str. 3313-3322, 2010.

[173] S. Dhakal, K. Chao, W. Schmidt, J. Quin, M. Kim i D. Chan, „Evaluation of Turmeric Powder Adulterated with Metanil Yellow Using FT-Raman and FT-IR Spectroscopy,” *Foods,* tom 5, nr 2, str. 36, 2016.

[174] S. Pasieczna-Patkowska i J. Ryczkowski, „FT-IR/PAS of the EDTA adsorbed on alumina with the various surface areas,” *The European Physical Journal Special Topics,* tom 154, str. 351-355, 2008.

[175] J. Nocedal i S. Wright, Numerical optimization, Nowy Jork: Springer, 1999.

[176] „RDocumentation,” [Online]. Available: https://www.rdocumentation.org/. [Data uzyskania dostępu: 1.06.2018].